

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年9月9日 (09.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/082637 A1

(51) 国際特許分類⁷: B41M 5/26, C09B 67/22

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003190

(22) 国際出願日: 2005年2月25日 (25.02.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-052421 2004年2月26日 (26.02.2004) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝五丁目33番8号 Tokyo (JP). 三菱化学メディア株式会社 (MITSUBISHI KAGAKU MEDIA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝五丁目31番19号 Tokyo (JP). 日立マクセル株式会社 (HITACHI MAXELL, LTD.) [JP/JP]; 〒5678567 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 宮沢 隆司 (MIYAZAWA, Takashi) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝五丁目31番19号 三菱化学メディア株式会社内 Tokyo (JP). 久保 秀之 (KUBO, Hideyuki) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝五丁目31番19号 三菱化学メディア株式会社内 Tokyo (JP). 長野 秀樹 (NAGANO, Hideki) [JP/JP]; 〒5678567 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内 Osaka (JP). 太

田 寛紀 (OTA, Hironori) [JP/JP]; 〒5678567 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 古部 次郎 (FURUBE, Jiro); 〒1070052 東京都港区赤坂5-4-11 山口建設第二ビル6階 セリオ国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: OPTICAL RECORDING MATERIAL AND OPTICAL RECORDING MEDIUM

(54) 発明の名称: 光記録材料及び光学記録媒体

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide an optical recording material which can record and reproduce by the use of a blue laser having a short wave length and is of high level. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] An optical recording material which comprises an organic compound (A) functioning as a coloring matter and exhibiting a wave length of maximum absorption (λ_{max}) of 340 to 440 nm and a metal complex compound (B) exhibiting a wave length of maximum absorption (λ_{max}) of 500 to 900 nm, wherein the content of the organic coloring matter (A) is more than that of the metal complex compound (B), and the material exhibits a light resistance (x) of 30 % or more, as measured by the prescribed test method.

(57) 要約: 【課題】 短波長の青色レーザによって記録・再生が可能であり、高水準の光記録材料を提供すること。
【解決手段】 最大吸収波長 (λ_{max}) が 340 nm 以上 440 nm 以下である有機色素化合物 A と、最大吸収波長 (λ_{max}) が 500 nm 以上 900 nm 以下である金属錯体化合物 B とを含有し、有機色素化合物 A の含有量が、金属錯体化合物 B の含有量よりも多く、所定の試験方法で測定された耐光性 x が 30 % 以上となる光記録材料。

A1

WO 2005/082637

明 細 書

光記録材料及び光学記録媒体

技術分野

[0001] 本発明は光記録材料等に関し、より詳しくは、青色レーザ対応の光記録材料等に関する。

背景技術

[0002] 現在、CD-R/RW、DVD-R/RW、MO等の各種光学記録媒体は、大容量の情報を記憶でき、ランダムアクセスが容易であるために、コンピュータのような情報処理装置における外部記憶装置として広く認知され普及している。これらの中でも、CD-RやDVD-Rに代表される有機色素系光学記録媒体は、低コスト、且つ、製造が容易であるという点で、優位性を有するものと考えられている。

また、取り扱う情報量の増大により、媒体の記録密度を高めることが望まれている。近年、開発が著しい青色レーザ等の発振波長の短い(以下、短波長という。)レーザ光を用いた高密度の記録再生可能な光学記録媒体が提唱されつつある。

[0003] しかし、一般に、CD-RやDVD-R等として市販されている光学記録媒体の場合、例えば、CD-Rは波長780nm程度のレーザ光による記録・再生に適するように、またDVD-Rは波長600nm～700nm程度のレーザ光による記録・再生に適するよう設計されている。このような、比較的長波長のレーザ光を用いる光学的記録・再生用に適合する光学記録媒体では、より短波長のレーザを用いて記録・再生すると、反射率が低く記録・再生ができないという問題を有している。

[0004] よって、このような短波長のレーザ光による記録・再生に適する光学記録媒体の記録層に使用される有機色素化合物についても、従来から使用されているレーザ光の波長より短い波長において吸収特性を有する色素が検討され、このような色素を記録層に用いた光学記録媒体が報告されている(特許文献1参照)。また、特定の分子構造のカルボスチリル化合物が記録層に含有される光学記録媒体についても報告がある(特許文献2、特許文献3参照)。

[0005] 特許文献1:特開2001-096918号公報

特許文献2:特開2001-287466号公報

特許文献3:特開2003-127542号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、青色レーザを利用した光学記録媒体に使用される記録用色素に求められる性能は前述の反射率のほか、ディスクにした際の記録特性はもちろん、記録感度、基板上への塗布時の塗膜性、保存安定性、耐光性等様々な性能が要求される。しかしながら、これらの特性を同時に満たすような青色レーザ用の記録用色素は、未だ実現されていない。

[0007] このような記録層の記録特性を向上させるために、CD-RやDVD-R等において、特性を補う性質を持つ添加剤を任意の割合で色素に混合させる方法等が検討されている。

[0008] しかし、短波長のレーザ光による記録・再生に適する光学記録媒体の記録層に使用される有機色素化合物の記録感度を損なわず、記録特性を向上させるのに最適な添加剤及び添加量は未だ見出されておらず、基板上への塗布時の塗膜性、保存安定性、耐光性等を高い水準で満たす有機色素系光学記録媒体は実現されていない。

[0009] 本発明は、このような青色レーザを利用した光学記録媒体等に使用される光記録材料を開発する際の問題を解決すべくなされたものである。特に、本発明は、単独では、例えば耐光性が30%未満という多くの青色レーザ用の記録用色素であっても、耐光性が30%以上となるべくなされたものである。

[0010] 即ち、本発明の目的は、短波長の青色レーザによって記録・再生が可能であり、高水準の光記録材料を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、短波長の青色レーザによって記録・再生が可能な光学記録媒体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者等は、銳意検討の結果、青色レーザに高い感受性を有し、吸収極大が波長340nm～440nmにある化合物と、特定の金属錯体と、を組み合わせることにより

、耐光性等を高い水準で満たす光記録材料が得られることを見出し、この知見に基づき本発明を完成した。

即ち、本発明によれば、最大吸収波長(λ_{\max})が340nm以上440nm以下である有機色素化合物Aと、最大吸収波長(λ_{\max})が500nm以上900nm以下である金属錯体化合物Bと、を含有し、有機色素化合物Aの含有量が、金属錯体化合物Bの含有量よりも多く、下記式で算出された耐光性xが30%以上であることを特徴とする光記録材料が提供される。

$$\text{耐光性}x = \{ (I_1 / I_0) \times 100 \}$$

(但し、上記式中、 I_0 は、有機色素化合物A及び金属錯体化合物B混合物の分光光度計により測定された膜の吸収スペクトルにおいて、波長範囲340nm～440nmに存在する吸収極大の吸光度である。 I_1 は、有機色素化合物A及び金属錯体化合物B混合物の膜に光照射処理を施した後、分光光度計により測定された膜の吸収スペクトルにおいて、波長範囲340nm～440nmに存在する吸収極大の吸光度である。)

[0012] 本発明が適用される光記録材料において、前述した有機色素化合物Aは、分光光度計により測定された膜の吸収スペクトルの波長範囲340nm～440nmに存在する吸収極大の吸光度(I_{A0})と、有機色素化合物Aの膜に光照射処理を施した後に測定された膜の吸収スペクトルの波長範囲340nm～440nmに存在する吸収極大の吸光度(I_{A1})と、を用いて算出された耐光性 $x = \{ (I_{A1} / I_{A0}) \times 100 \}$ が30%未満である場合に、本発明の効果がより一層発揮される。

[0013] ここで、上記耐光性xは、好ましくは、下記操作ステップにより算出される。

(操作ステップ)

(ステップ1)有機色素化合物Aと金属錯体化合物Bとを含有する溶液を透明基板上にスピンドルコートした後に乾燥し、色素塗布ディスクを調製する。

(ステップ2)分光光度計を用いて、波長300nm～900nmにおいて、(ステップ1)で調製した色素塗布ディスクの吸収スペクトルを測定し、波長範囲340nm～440nmに存在する吸収極大の吸光度を I_0 とする。

(ステップ3)(ステップ1)で調製した色素塗布ディスクに、キセノンランプを250W/ m^2 で8時間照射する光照射処理を施した後、(ステップ2)と同じ条件で吸収スペクト

ルを測定し、波長範囲340nm～440nmに存在する吸収極大の吸光度を I_1 とする。
(ステップ4) (ステップ2)における (I_0) と、(ステップ3)における (I_1) に基づき、 $\{(I_1/I_0) \times 100\}$ を算出する。

尚、ステップ1における「溶液」は、吸収極大の吸光度が0.1～1.0となる程度の有機色素化合物Aと金属錯体化合物Bとの固形分を含む液体を意味する。

[0014] 本発明が適用される光記録材料において、最大吸収波長(λ_{max})が340nm以上440nm以下に有する有機色素化合物Aに、金属錯体化合物Bを含有することにより、有機色素化合物Aの耐光性の弱さを補うことが可能となる。それは、金属が配位することにより、配位しない場合よりも耐光性が向上する場合があり、そもそも金属錯体化合物Bの耐光性が強い、ということが要因として挙げられる。

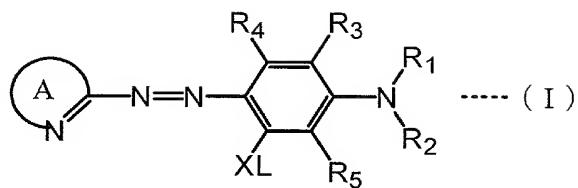
[0015] また、特に、本発明での短波長領域においては、金属錯体化合物Bが、有機色素化合物Aの最大吸収極大波長(λ_{max})の近傍に、微弱な吸収帯を有することにより、その吸収帯が、有機色素化合物Aの吸収帯の光劣化をシールドする、あるいはマスキングするものと考えられる。かかる“弱い吸収帯”は、金属イオンに由来する、配位子との相互作用が小さい吸収や、配位子の弱い吸収帯と考えられる。その吸収帯が光学的あるいは熱的に安定であればなお好ましい。

[0016] また、金属錯体化合物Bが、有機色素化合物Aよりも嵩高い立体構造をとるために、例えば、有機色素化合物A単独では結晶化しやすい構造のものでも、金属錯体化合物Bによって適度に分散されたアモルファス状になり、塗膜性を向上することができると考えられる。

[0017] かかる金属錯体化合物Bは、耐光性、あるいは塗布性の観点などから、アゾ系金属錯体化合物あるいはインドアニリン系金属錯体化合物であることが好ましい。

本発明が適用される光記録材料において、アゾ系金属錯体化合物は、下記一般式(I)に示すアゾ化合物と、金属イオンとの金属錯体化合物であることを特徴とすれば、基板上への塗布時の塗膜性、保存安定性、耐光性、記録感度等の記録特性を向上させることが出来る。

[0018] [化1]



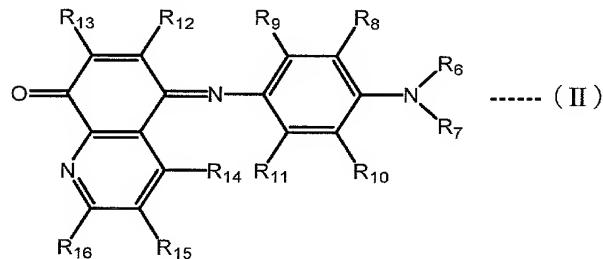
[0019] (式(I)中、環Aは、炭素原子及び窒素原子とともに形成される含窒素複素芳香環であり、XLは、Lが脱離することによりXが陰イオンとなり金属が配位可能となる置換基を表す。R₁、R₂は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖または分岐のアルキル基、環状アルキル基、アラルキル基又はアルケニル基を表し、これらは各々隣接する置換基同士または互いに縮合環を形成してもよい。R₃、R₄、R₅は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の直鎖又は分岐のアルケニル基、炭素数7～18のアラルキル基、炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルコキシ基、炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルキルチオ基、単環の飽和複素環基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、ヒドロキシ基、ホルミル基、-COR₃₄で表されるアシル基、-NR₃₅R₃₆で表されるアミノ基、-NHCOR₃₇で表されるアシルアミノ基、-NHCOOR₃₈で表されるカーバメート基、-COOR₃₉で表されるカルボン酸エステル基、-OCOR₄₀で表されるアシルオキシ基、-CONR₄₁R₄₂で表されるカルバモイル基、-SO₂R₄₃で表されるスルホニル基、-SOR₄₄で表されるスルフィニル基、-SO₂NR₄₅R₄₆で表されるスルファモイル基、-SO₃R₄₇で表されるスルホン酸エステル基、-NHSO₂R₄₈で表されるスルホンアミド基を表す。(但しR₃₄、R₃₇、R₃₈、R₃₉、R₄₀、R₄₃、R₄₄、R₄₇、R₄₈は、それぞれ独立に、炭化水素基、または複素環基を表し、R₃₅、R₃₆、R₄₁、R₄₂、R₄₅、R₄₆は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、複素環基のいずれかを表す。))

[0020] 前記一般式(I)で表されるアゾ化合物において、環Aが5～6員環の単環または2縮合環の含窒素複素芳香環を表し、XLがヒドロキシ基、スルホン酸基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、メルカプト基、カルボキシル基を表し、R₁、R₂が、それぞれ独立に、炭素数1～12の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数7～12アラルキル基を表す、または各々隣接する置換基同士または互い

に飽和縮合環を形成し、 R_3 、 R_4 、 R_5 は、各々独立に水素原子または炭素数1～8の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素数7～12のアラルキル基、炭素数1～8の直鎖又は分岐のアルコキシ基、炭素数1～8の直鎖又は分岐のアルキルチオ基、单環の5～6員環の飽和複素環基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、ヒドロキシ基、 $-COR_{34}$ で表されるアシル基、 $-NR_{35}R_{36}$ で表されるアミノ基、 $-NHCOR_{37}$ で表されるアシルアミノ基、 $-NHCOOR_{38}$ で表されるカーバメート基、 $-COOR_{39}$ で表されるカルボン酸エステル基、 $-OCOR_{40}$ で表されるアシルオキシ基、 $-CONR_{41}R_{42}$ で表されるカルバモイル基、 $-SO_2R_{43}$ で表されるスルホニル基、 $-SO_2NR_{45}R_{46}$ で表されるスルファモイル基、 $-NHSO_2R_{48}$ で表されるスルホンアミド基を表すものであることが好ましい。

[0021] また、本発明が適用される光記録材料において、インドアニリン系金属錯体化合物は、下記一般式(II)に示す化合物と、金属イオン及び任意のアニオンと、からなる金属錯体化合物であることが好ましい。

[0022] [化2]



[0023] (式(II)中、 R_6 、 R_7 は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖または分岐のアルキル基、環状アルキル基、アラルキル基、アルケニル基を表し、これらは各々隣接する置換基同士または互いに縮合環を形成してもよい。 R_8 ～ R_{16} は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の直鎖又は分岐のアルケニル基、炭素数7～18のアラルキル基、炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルコキシ基、炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルキルチオ基、飽和または不飽和の複素環基、炭素数6～18のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、ヒドロキシ基、ホルミル基、 $-COR_{34}$ で表さ

れるアシル基、 $-NR_{35}R_{36}$ で表されるアミノ基、 $-NHCOR_{37}$ で表されるアシルアミノ基、 $-NHCOOR_{38}$ で表されるカーバメート基、 $-COOR_{39}$ で表されるカルボン酸エステル基、 $-OCOR_{40}$ で表されるアシルオキシ基、 $-CONR_{41}R_{42}$ で表されるカルバモイル基、 $-SO_2R_{43}$ で表されるスルホニル基、 $-SOR_{44}$ で表されるスルフィニル基、 $-SO_2N$
 $R_{45}R_{46}$ で表されるスルファモイル基、 $-SO_3R_{47}$ で表されるスルホン酸エステル基、 $-N$
 HSO_2R_{48} で表されるスルホンアミド基を表す。(但し $R_{34}, R_{37}, R_{38}, R_{39}, R_{40}, R_{43}, R_{44}, R_{47}, R_{48}$ は、それぞれ独立に、炭化水素基、または複素環基を表し、 $R_{35}, R_{36}, R_{41}, R_{42}, R_{45}, R_{46}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、複素環基のいずれかを表す。))

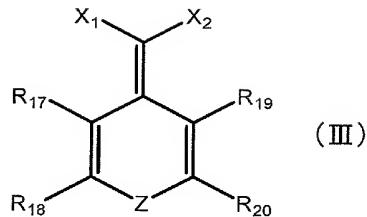
[0024] 本発明が適用される光記録材料において使用する任意のアニオンは、1価の一座配位子であることが好ましい。

[0025] また、金属錯体化合物Bが、2価または3価の遷移金属イオンを有する金属錯体化合物であることが好ましい。さらに、このような遷移金属が、ニッケル、コバルト、銅、鉄、亜鉛、白金、パラジウム及びマンガンからなる群から選ばれるものであることが好ましい。

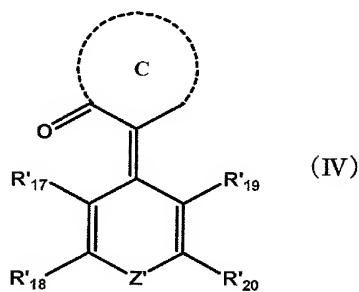
[0026] 次に、本発明が適用される光記録材料において、有機色素化合物Aは、 γ -ピロン系有機色素、 γ -チオピロン系有機色素、 γ -1, 1-ジオキソチオピロン系有機色素、 γ -ピリドン系有機色素、クマリン系有機色素、カルボスチリル系有機色素、及び1-チオクマリン系有機色素から選ばれる化合物であることが挙げられる。

本発明が適用される光記録材料において、 γ -ピロン系有機色素としては、例えば、下記一般式(III)及び(IV)に示す化合物(一般的には、下記一般式(III)及び(IV)において、 $Z=O$ のものをピロン、 $Z=S$ のものをチオピロン、 $Z=SO_2$ のものをジオキソチオピロン、 $Z=N$ のものをピリドンと呼ぶ。)から選ばれるものが挙げられる。

[0027] [化3]



[0028] [化4]

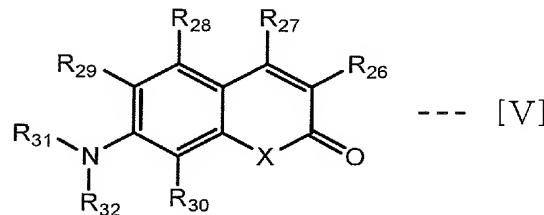


[0029] (式(III)又は(IV)中、 $R_{17} \sim R_{20}$ 及び $R'_{17} \sim R'_{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子、または炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の直鎖又は分岐のアルケニル基、炭素数7～18のアラルキル基、炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルコキシ基、炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルキルチオ基、飽和または不飽和の複素環基、炭素数6～18のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、ヒドロキシ基、ホルミル基、 $-COR_{34}$ で表されるアシル基、 $-NR_{35}R_{36}$ で表されるアミノ基、 $-NHCOR_{37}$ で表されるアシルアミノ基、 $-NHCOOR_{38}$ で表されるカーバメート基、 $-COOR_{39}$ で表されるカルボン酸エステル基、 $-OCOR_{40}$ で表されるアシルオキシ基、 $-CONR_{41}R_{42}$ で表されるカルバモイル基、 $-SO_2R_{43}$ で表されるスルホニル基、 $-SOR_{44}$ で表されるスルフィニル基、 $-SO_2NR_{45}$ で表されるスルファモイル基、 $-SO_3R_{47}$ で表されるスルホン酸エステル基、 $-NHSO_2R_{48}$ で表されるスルホンアミド基を表す(但し $R_{34} \sim R_{39}$ 、 $R_{40} \sim R_{44}$ 、 $R_{46} \sim R_{48}$ は、それぞれ独立に、炭化水素基、または複素環基を表し、 $R_{35} \sim R_{39}$ 、 R_{41} 、 $R_{42} \sim R_{46}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、複素環基のいずれかを表す)。

[0030] 但し、 R_{17} と R_{18} 、 R_{19} と R_{20} 、 R_{17}' と R_{18}' 、 R_{19}' と R_{20}' は、各々縮合して炭化水素環または複素環構造を形成してもよい。当該炭化水素環及び当該複素環は、置換基を有していてもよい。)。 X_1 は、電子吸引性基であり、 X_2 は、水素原子または $-Q-Y$ (Q は、直接結合、炭素数1または2のアルキレン基、アリーレン基またはヘテロアリーレン基であり、 Y は、電子吸引性基であり、当該アルキレン基、当該アリーレン基、当該ヘテロアリーレン基は、 Y 以外に任意の置換基を有していてもよい。)である。環Cは、 $C=O$ と共に置換基を有していてもよい炭素環式ケトン環または複素環式ケトン環である。 Z 及び Z' は、それぞれ $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR_{21}-$ (ここで、 R_{21} は、水素原子、置換されてもよい炭化水素基、置換されてもよい複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基)、 $-NR_{22}R_{23}$ で表されるアミノ基 (R_{22} 、 R_{23} は、各々独立に、水素原子、炭化水素基または複素環基)、若しくは $-COR_{24}$ (R_{24} は、炭化水素基または複素環基である)、 $-COR_{25}$ (R_{25} は、炭化水素基または複素環基である)で表されるアシル基のいずれかを表す。)

[0031] また、本発明が適用される光記録材料において、クマリン系有機色素(下記構造式で、 $X=O$)、カルボスチリル系有機色素(下記構造式で、 $X=NR_{33}$)、1-チオクマリン系有機色素(下記構造式で、 $X=S$)としては、下記一般式(V)に示す化合物が挙げられる。

[0032] [化5]



[0033] (式(V)中、 X は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_{33}-$ を表す。 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{28} 、 R_{29} 、 R_{30} は、それぞれ独立して水素原子または炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の直鎖又は分岐のアルケニル基、炭素数7～18のアラルキル基、炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルコキシ基、炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルキルチオ基、炭素数6～18のアリール基、飽和または不飽和の複

素環基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、ヒドロキシ基、ホルミル基、 $-\text{COR}_{34}$ で表されるアシル基、 $-\text{NR}_{35}\text{R}_{36}$ で表されるアミノ基、 $-\text{NHCOR}_{37}$ で表されるアシルアミノ基、 $-\text{NHCOOR}_{38}$ で表されるカーバメート基、 $-\text{COOR}_{39}$ で表されるカルボン酸エステル基、 $-\text{OCOR}_{40}$ で表されるアシルオキシ基、 $-\text{CONR}_{41}\text{R}_{42}$ で表されるカルバモイル基、 $-\text{SO}_2\text{R}_{43}$ で表されるスルホニル基、 $-\text{SOR}_{44}$ で表されるスルフィニル基、 $-\text{SO}_2\text{NR}_{45}\text{R}_{46}$ で表されるスルファモイル基、 $-\text{NHSO}_2\text{R}_{47}$ で表されるスルホニアミド基を表す。

[0034] R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} は、それぞれ独立して、水素原子、直鎖または分岐のアルキル基、環状アルキル基、アラルキル基、直鎖または分岐のアルケニル基、アシル基を表す。また $\text{R}_{26} \sim \text{R}_{33}$ のうち隣接する2つが結合して飽和炭化水素環または飽和複素環を形成してもよい。)

(但し R_{34} 、 R_{37} 、 R_{38} 、 R_{39} 、 R_{40} 、 R_{43} 、 R_{44} 、 R_{47} 、 R_{48} は、それぞれ独立に、炭化水素基、または複素環基を表し、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{45} 、 R_{46} は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、複素環基のいずれかを表す。)

[0035] 前記一般式(V)において、Xが、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}_{33}-$ であり、 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{28} 、 R_{29} 、 R_{30} が、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～8の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素数3～8の環状アルキル基、炭素数7～12のアラルキル基、炭素数1～8の直鎖又は分岐のアルコキシ基、炭素数1～8の直鎖又は分岐のアルキルチオ基、炭素数6～12のアリール基、飽和または不飽和の単環または2縮合環の複素環基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、ヒドロキシ基、ホルミル基、 $-\text{COR}_{34}$ で表されるアシル基、 $-\text{NR}_{35}\text{R}_{36}$ で表されるアミノ基、 $-\text{NHCOR}_{37}$ で表されるアシルアミノ基、 $-\text{NHCOOR}_{38}$ で表されるカーバメート基、 $-\text{COOR}_{39}$ で表されるカルボン酸エステル基、 $-\text{OCOR}_{40}$ で表されるアシルオキシ基、 $-\text{CONR}_{41}\text{R}_{42}$ で表されるカルバモイル基、 $-\text{NHSO}_2\text{R}_{48}$ で表されるスルホニアミド基であることが好ましい。

[0036] 尚、前記一般式(V)において、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} がそれぞれ独立して、炭素数1～12の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数7～18のアラルキル基であり、 R_{29} と R_{31} 、 R_{30} と R_{32} の一方または両方が飽和炭化水素環または飽和複素環を形成してもよい構造をもつものが好ましい。

[0037] また、本発明が適用される光記録材料において、金属錯体化合物Bが有機色素化合物Aの結晶化を阻害するものであることが好ましい。

さらに、金属錯体化合物Bの分解開始温度が有機色素化合物Aの分解開始温度以下であることが好ましい。

[0038] 次に、本発明によれば、基板と、基板上に設けられ、光による情報の記録又は再生が可能な記録層と、を有し、記録層は、前述した光記録材料を含有することを特徴とする光学記録媒体が提供される。

光学記録媒体の情報の記録又は再生に使用される光は、波長350nm～530nmのレーザ光であることが好ましい。

また、記録層に含有される光記録材料の金属錯体化合物Bの吸収強度を測定することにより、記録層の膜厚の測定及び膜厚の管理がされることが好ましい。

[0039] 尚、本発明が適用される光記録材料における“最大吸収波長(λ_{max})”は、クロロホルム溶液又はメタノール溶液中で測定した吸収極大の波長のことを言い、どちらかの溶液中での最大吸収波長(λ_{max})が340nm以上、440nm以下、又は、500nm以上、900nm以下の範囲にあればよい。尚、光記録材料を膜状に形成した場合の極大吸収は、クロロホルム溶液又はメタノール溶液中で測定した値から、-10nm～10nm程度変動すると考えられる。

[0040] また、本発明における試験方法に記載された“吸収極大”は、上述したように光記録材料を膜状に形成した場合の吸収極大を意味する。尚、本発明において「吸収スペクトル」とは、「試験片を膜状に形成した場合に測定された吸収スペクトル」を意味する。また、試験片を「膜状に形成」する方法としては、例えば、前述した耐光性xを算出するための操作ステップにおける「色素塗布ディスク」を調製する方法が挙げられる。

発明の効果

[0041] かくして本発明によれば、短波長の青色レーザによって記録・再生が可能であり、高水準の光記録材料が提供される。

発明を実施するための最良の形態

[0042] 以下、本発明を実施するための最良の形態(以下、発明の実施の形態と言う。)に

について詳細に説明する。尚、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することが出来る。また、使用する図面は、本実施の形態を説明するために使用するものであり、実際の大きさを表すものではない。

本実施の形態が適用される光記録材料は、最大吸収波長(λ_{\max})が340nm以上440nm以下である有機色素化合物Aと、最大吸収波長(λ_{\max})が500nm以上900nm以下である金属錯体化合物Bとを含有し、有機色素化合物Aの含有量が金属錯体化合物Bの含有量よりも多く、下記式で算出された耐光性xが30%以上となるように有機色素化合物Aと金属錯体化合物Bとを含有する。

[0043] 耐光性x = $\{ (I_1 / I_0) \times 100 \}$

(但し、上記式中、 I_0 は、有機色素化合物A及び金属錯体化合物B混合物の分光光度計により測定された膜の吸収スペクトルにおいて、波長範囲340nm～440nmに存在する吸収極大の吸光度である。 I_1 は、有機色素化合物A及び金属錯体化合物B混合物の膜に光照射処理を施した後、分光光度計により測定された膜の吸収スペクトルにおいて、波長範囲340nm～440nmに存在する吸収極大の吸光度である。)

[0044] ここで、上記耐光性xは、下記操作ステップにより算出される。

(操作ステップ)

(ステップ1) 有機色素化合物Aと金属錯体化合物Bとを含有する溶液を透明基板上にスピンドルコートした後に乾燥し、色素塗布ディスクを調製する。

(ステップ2) 分光光度計を用いて、波長300nm～900nmにおいて、(ステップ1)で調製した色素塗布ディスクの吸収スペクトルを測定し、波長範囲340nm～440nmに存在する吸収極大の吸光度を I_0 とする。

(ステップ3) (ステップ1)で調製した色素塗布ディスクに、キセノンランプを250W/ m^2 で8時間照射する光照射処理を施した後、(ステップ2)と同じ条件で吸収スペクトルを測定し、波長範囲340nm～440nmに存在する吸収極大の吸光度を I_1 とする。

(ステップ4) (ステップ2)における (I_0) と、(ステップ3)における (I_1) に基づき、 $\{ (I_1 / I_0) \times 100 \}$ を算出する。

[0045] 上記のようにすることにより、(a)記録感度等の記録特性を向上させることが出来、(

b) 耐光性を向上させることができ、さらに、(c) 光学記録媒体の基板上への塗布時の塗膜性を向上させることができる。

尚、有機色素化合物Aの最大吸収波長(λ_{max})が340nm以上440nm以下であれば、青色レーザの波長域に適切な吸収をもつ。このため、有機色素化合物Aを用いることにより、青色レーザに用いることができる記録感度を有する光学記録媒体を得ることができる。有機色素化合物Aの最大吸収波長(λ_{max})がこの範囲を超える場合には、吸収が少なすぎて十分な記録が行えない、あるいは、吸収が大きすぎて十分な反射率が得られないという問題が起こりうる。

[0046] (a)について、本実施の形態で使用する金属錯体化合物Bは、記録再生に直接関与する有機色素化合物Aの吸収スペクトルに影響を与えないために、最大吸収波長(λ_{max})が通常500nm以上、好ましくは550nm以上、好ましくは620nm以上、より好ましくは680nm以上、通常900nm以下、好ましくは850nm以下、さらに好ましくは800nm以下、のような、可視光から近赤外の領域に最大吸収波長(λ_{max})をもつことが必要である。また、重量比は、有機色素化合物A>金属錯体化合物Bである必要がある。そうでないと、波長の異なる成分が記録特性にかかわることになり、記録特性が損なわれる可能性がある。有機色素化合物Aと金属錯体化合物Bとの合計量を100重量%としたときの金属錯体化合物Bの含有量は40重量%以下、より好ましくは35重量%以下、さらに好ましくは30重量%以下である。

[0047] また、金属錯体化合物Bが、このような可視光領域の吸収を有することにより、この領域の光が金属錯体化合物Bに吸収され、有機色素化合物Aへの光学的ダメージが軽減され、(b)の目的が達成されると考えられる。

上記のように、金属錯体化合物Bは、まず、有機色素化合物Aの光学的ダメージを軽減するために含有させる。具体的には、金属錯体化合物Bを含有させて、上記試験方法で測定される耐光性xを30%以上とする。従って、有機色素化合物A及び金属錯体化合物Bのそれぞれの含有量は、有機色素化合物A単独での耐光性、金属錯体化合物B単独での耐光性を考慮して決めることができる。

[0048] つまり、有機色素化合物Aは、単独で用いた場合の耐光性xが30%未満となるような材料である。従って、有機色素化合物Aの単独での耐光性xが、30%未満の範囲

において比較的高い値となる場合は、金属錯体化合物Bの含有量を比較的少なくすることができる。一方で、有機色素化合物Aの単独での耐光性xが、30%未満の範囲において比較的低い値となる場合は、金属錯体化合物Bの含有量を比較的多くする必要がある。このように、有機色素化合物Aの単独での耐光性xの程度によって、金属錯体化合物Bの含有量が決まってくる。

また、金属錯体化合物Bを単独で使用した場合の耐光性xの程度によって、金属錯体化合物Bの含有量が決まる。つまり、金属錯体化合物Bは、単独での耐光性xが高ければ高いほど、少ない含有量で光記録材料の耐光性xを30%以上に確保することができる。

[0049] 本発明者等は、光記録材料の耐光性xと金属錯体化合物Bとの間に以下のようないかだらけの関係が存在するのではないかと推察している。つまり、光記録材料の耐光性xを向上させるためには、金属錯体化合物Bの波長300nm～400nm近傍の”弱い吸収体”を利用することが好ましいと考えられる。この”弱い吸収帶”は、金属イオン由来の配位子との相互作用の小さい吸収帶あるいは配位子由来の弱い吸収帶と考えられる。その”弱い吸収帶”が、有機色素化合物Aの最大吸収波長(λ_{max})の光劣化をシールドする、あるいはマスキングするもの効果を有すると考えられる。この”弱い吸収帶”は金属錯体化合物Bの最大吸収波長(λ_{max})と連動していることが多い。

[0050] 具体的には、金属錯体化合物Bの最大吸収波長(λ_{max})が短波長側であれば、この”弱い吸収帶”も短波長側に見られる。本発明者らの検討で、耐光性試験で最も色素の劣化に関与すると考えられる350nm～500nm近傍、特に400nm近傍にこの”弱い吸収帶”を有する金属錯体化合物Bは、最大吸収波長(λ_{max})を620nmよりも長波長側に、より具体的には680nm以上に有するものであることがわかった(図7参照)。500nm～620nmに最大吸収波長(λ_{max})を有する金属錯体化合物Bは、かかる”弱い吸収帶”が350nmよりも短波長となり、400nm近傍の吸光度が非常に小さくなることが多い(図8参照)。

[0051] 従って、400nm近傍に”弱い吸収帶”を有する、680nm以上に最大吸収波長(λ_{max})を有する金属錯体化合物Bを用いる場合は、金属錯体化合物Bの含有量を少なくできると考えられる。一方、500nm以上620nm以下に最大吸収波長(λ_{max})

を有する金属錯体化合物Bは、有機色素化合物Aの耐光性向上に対する効果が小さいため、所望の耐光性を確保するための金属錯体化合物Bの量をより多く必要とすることになると考えられる。

[0052] 本実施の形態においては、上記で説明したように、金属錯体化合物Bの最大吸収波長(λ_{max})や有機色素化合物Aそのものの耐光性により、実用性のある耐光性が確保されるための金属錯体化合物Bの重量比が異なり、重量比を一義的に数値表現することはできない。従って、本実施の形態においては、所定の耐光性が30%以上となるように有機色素化合物Aと金属錯体化合物Bとを含有させればよい。

[0053] 上記の理由により、金属錯体化合物Bの最大吸収波長(λ_{max})が500nm～620nmの時は、有機色素化合物Aと金属錯体化合物Bとの合計量を100重量%としたときの金属錯体化合物Bの含有量を20重量%以上40重量%以下とすることが好ましい。それ以外の波長範囲の金属錯体化合物Bの含有量としては、5重量%以上が好ましく、より好ましくは10重量%以上である。上限は40重量%以下である。

[0054] 金属錯体化合物Bの最大吸収波長(λ_{max})が680nm以上900nm以下の場合は、400nm近傍に“弱い吸収帯”が位置することになるため、より少ない量で所望の耐光性を確保することが可能である。

[0055] 尚、上記の理由で、金属錯体化合物Bの最大吸収波長(λ_{max})と有機色素化合物Aの最大吸収波長(λ_{max})との差は100nm以上が好ましく、より好ましくは150nm、さらに好ましくは200nm以上、より一層好ましくは300nm以上であり(図10参照)、上限は500nm、より好ましくは450nm、さらに好ましくは400nmである。

[0056] また、(c)塗布時の塗膜性(製膜性)が向上するのは、金属錯体化合物Bが、有機色素化合物Aに比べ、非常に嵩高い立体構造をとるため、例えば有機色素化合物A単独では結晶化しやすい構造のものでも、金属錯体化合物Bにより適度に分散されアモルファス状になり、結晶化が妨げられるためと考えられる。

[0057] また、光記録材料における金属錯体化合物Bの金属錯体化合物の含有量が過度に小さいと、塗布時の塗膜性、保存安定性、耐光性等の記録特性の向上が見られない。また、含有量が過度に大きいと、有機色素化合物Aの含有量が低減し、十分な記録を行うことが出来ない。

[0058] 尚、耐光性xは0%でなければ実際には使用できる。しかしながら、紫外線硬化樹脂を使用して貼り合わせやカバー層、保護コート層を形成したり、記録部を繰り返し再生する際の劣化を防止するという観点から、通常、耐光性xは、好ましくは30%以上、より好ましくは50%以上、さらに好ましくは80%以上、より一層好ましくは90%以上であると考えられる。

耐光性xの評価に用いる光源、即ち、光照射処理としては、太陽光暴露、キセノンランプ光照射等の方法が知られている(ISO-105-B02参照)。例えば、太陽光(自然昼光)の波長分布に類似した分布を有する光(キセノンランプが一般的である。)を、WoolScale5級(または、European Reference #5)に相当する量だけサンプルに照射したときの(I_1 / I_0)を測定すればよい。尚、かかる光照射処理は、通常、色素の膜を光源側に向けて行う。

[0059] 本実施の形態における耐光性xは、より具体的には、下記(1)～(4)の操作を行うことによって求める。

(1)有機色素化合物Aと金属錯体化合物Bとを有機溶媒に含有させ、透明基板にスピンドルコートした後に乾燥し、色素塗布ディスクを得る。

(2)波長300nm～900nmまでの(1)の色素塗布ディスクの吸収スペクトルを紫外・可視分光光度計で測定し、340nm～440nmの波長範囲にある吸収極大の吸光度を I_0 とする。

(3)(1)の塗布ディスクを耐光性試験機内において、キセノンランプを250W/m²で8時間照射した後、(2)と同じ条件で吸収スペクトルを測定し、340nm～440nmの波長範囲にある吸収極大の吸光度を I_1 とする。

(4) (I_1 / I_0) × 100を算出し、それを耐光性xとする。

[0060] 以下、(1)～(4)の操作についてさらに詳細に説明する。

(1)の操作

有機溶媒は、有機色素化合物Aと金属錯体化合物Bとを含有した時に、その吸収を、分光光度計が検出することが可能な程度溶解するものであり、基板材料を溶かすものでなければ、特に制限されない。尚、溶解このような溶媒としては例えば、アルコール系溶媒を挙げることができる。より具体的には、例えば、テトラフルオロプロパン

ール、オクタフルオロペンタノール等を挙げることができる。本実施の形態の実施例においては、テトラフルオロプロパノールを使用した。上記化合物を有機溶媒に含有させたところで、超音波分散器にかけて、なるべく固体分(有機色素化合物Aと金属錯体化合物B)上記を上記有機溶媒に溶解させることが好ましい(以下、溶液とする。)。上記固体分は、可能な限り、ろ過により除去する。何故ならば、固体分が膜中に存在する場合には、それを核として、膜の結晶化が起こる可能性があるからである。

[0061] 次に、有機色素化合物A及び金属錯体化合物Bの含有する溶液(本実施の形態の実施例では有機色素化合物Aと金属錯体化合物Bとの合計量を、溶液重量の0.6重量%とした。)を基板上に塗布する。この溶液濃度は、有機色素化合物A及び金属錯体化合物Bの溶解性も考慮して決める。

[0062] 基板としては、可視光に対する透明性が確保されるものであればよい。基板としては、例えば、ガラス基板や樹脂基板が挙げられるが、上記溶液の表面張力との兼ね合いから、良好な膜が形成できるという点で、樹脂基板を用いることが好ましい。より好ましくは、CDやDVDで実用的に用いられているポリカーボネート基板を用いる。ポリカーボネート基板を用いる場合には、例えば、厚さ0.6mmあるいは1.2mmのものを用いればよい。

[0063] また、基板への塗布は、特に制限されないが、光記録媒体の記録層の塗布に汎用的に用いられている方法として、スピンドル塗布が挙げられる。スピンドル塗布を用いる場合の具体的な方法としては、厚さ0.6mm/直径120mmの円盤状のポリカーボネート基板を800rpmで回転させながら、有機色素化合物A及び金属錯体化合物Bの含有する溶液を円盤の中心部分付近に滴下して塗布する方法が挙げられる。この時の溶液濃度、スピンドルの回転数は、吸収が検出できる限り特に制限されないが、吸収極大の吸光度は0.1以上、より好ましくは0.2以上、さらに好ましくは0.3以上である。上限は、およそ1.0である。できれば、記録再生に好適な膜厚となるよう、上記濃度および回転数の条件設定することが好ましい。

塗布後、塗膜から有機溶媒を除去するために塗膜を乾燥する。乾燥温度は、有機溶媒が蒸発するような温度範囲で、特に制限はされないが、60°C~100°Cが好ましい。

[0064] (2)の操作

(1)で得られた色素塗布ディスクの300nm～900nmまでの吸収スペクトルを紫外・可視分光光度計で測定する。紫外・可視分光光度計としては、公知の装置を用いることができる。このような装置としては、例えば、株式会社日立製作所製U-3300が挙げられる。そして、300nm～900nmまでの吸収スペクトルにおいて、340nm～440nmの波長範囲における最大の吸光度を示す波長(吸収極大波長)の吸光度 I_0 を求める。

[0065] (3)の操作

(1)の色素塗布ディスクに対して、キセノンランプを250W/m²で8時間照射する。キセノンランプの照射は、例えば、耐光性試験機を用いて行えばよい。その後、上記(2)と同様にして、色素塗布ディスクの300nm～900nmまでの吸収スペクトルを紫外・可視分光光度計で測定し、340nm～440nmの波長範囲における最大の吸光度を示す波長の吸光度 I_1 を求める。

[0066] (4)の操作

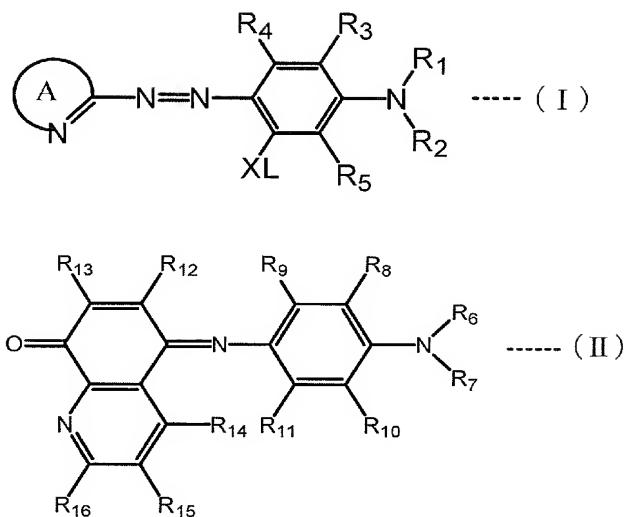
上記(2)、(3)で求めた、 I_0 、 I_1 を用いて $(I_0 / I_1) \times 100$ を算出し、これを耐光性xとする。

尚、有機色素化合物A又は金属錯体化合物Bの単独での耐光性xを求める場合には、上記有機色素化合物Aと金属錯体化合物Bの併用のかわりに、耐光性xを求める有機色素化合物A又は金属錯体化合物Bを単独で用いればよい。

[0067] 本実施の形態で用いる金属錯体化合物Bとしては、例えば、アゾ系金属錯体化合物あるいはインドアニリン系金属錯体化合物を挙げることができる。これらアゾ系金属錯体化合物あるいはインドアニリン系金属錯体化合物は、光記録材料の用途を考慮して、水難溶性であることが好ましい。以下、これらアゾ系金属錯体化合物あるいはインドアニリン系金属錯体化合物の具体例について説明する。

[0068] 本実施の形態で使用する金属錯体化合物Bとしては、一般式(I)で示されるアゾ色素と金属イオンからなるアゾ系金属錯体化合物、一般式(II)で示される化合物と金属イオン、任意のアニオンからなる金属錯体化合物を挙げができる。尚、金属錯体化合物は同一種に限らず、複数種の金属錯体化合物を使用しても良い。

[0069] [化6]

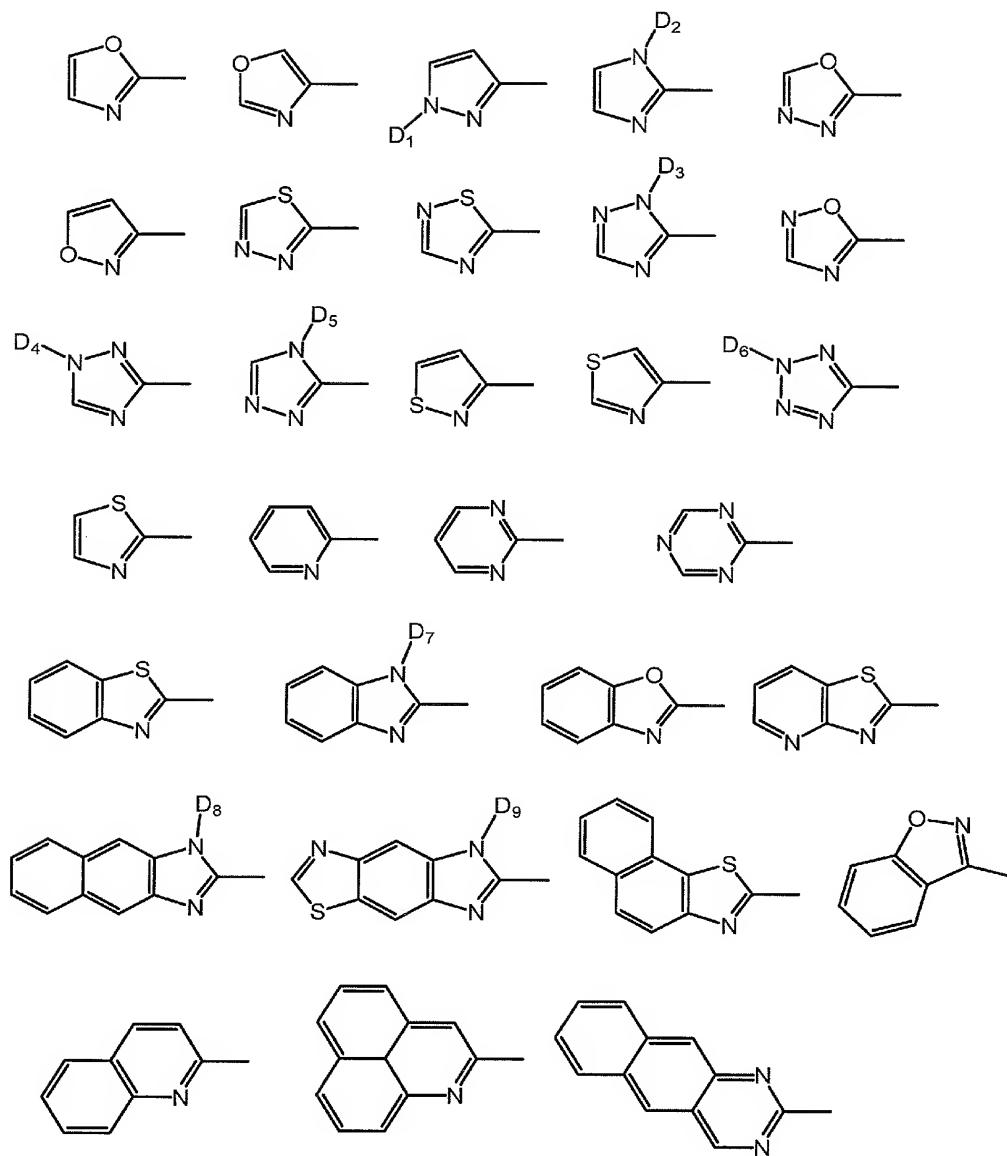


[0070] 一般式(I)で示される化合物と金属とがキレート結合することにより金属錯体化合物が形成される。一般式(I)で表されるアゾ化合物の分子量は、通常、2000以下であり、好ましくは1500以下である。

[0071] 本実施の形態で使用する金属錯体化合物Bを構成する金属は、一般式(I)と配位形成能力があれば特に限定されず、遷移元素または典型元素でもよく、その酸化数も限定されない。また、錯体における金属とアゾ化合物の比も特に問わないが、遷移金属1に対してアゾ化合物2の割合で配位した構造が好ましい。安定な錯体構造をとるためには、2価あるいは3価のイオンを有する遷移金属が好ましい。中でも特に、ニッケル、コバルト、銅、鉄、亜鉛、白金、パラジウム、マンガンからなる群から選ばれることが好ましい。

[0072] 一般式(I)で表される化合物において、環Aは、環Aが結合している炭素原子及び窒素原子とともに形成される含窒素複素芳香環を表す。芳香環の構造は、配位可能な位置に窒素原子を有していれば単環でも縮合環でも良く、例えば、以下に例示するような芳香環が挙げられる。

[0073] [化7]

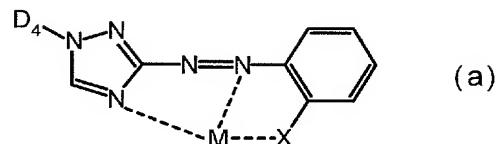


[0074] ここで、D₁～D₉は、水素原子または置換されてもよいアルキル基、アシル基のいずれかを表す。また、芳香環は水素原子以外に任意の置換基を有していてもよく、その置換基の数も位置にも特に制限はない。この中で、環Aとして好ましい構造としては、5～6員環の単環及び2縮合環であり、中でも、合成の容易さと溶解性の点からベンゾチアゾール環、ベンゾオキサチアゾール環、ベンズイミダチアゾール環、イミダチアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、トリアゾール環、オキサチアゾール環、ピリジン環、ピラゾール環、イソキサチアゾール環が好ましい。尚、一般式(I)で示されるアゾ化合物と金属と

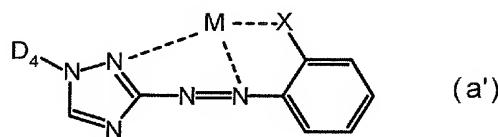
がキレート結合する結合には、例えば、次のaとa'，bとb'の様な形態を含むものとする。

尚、Mは中心金属を表す。

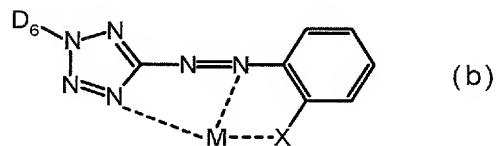
[0075] [化8]



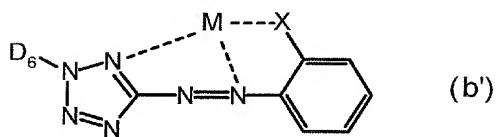
(a)



(a')



(b)



(b')

[0076] 以下、一般式(I)における $R_1 \sim R_5$ について説明する。

一般式(I)において、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等の直鎖または分岐のアルキル基；シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の環状アルキル基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；ビニル基、プロペニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基を表す。

[0077] これらの R_1 、 R_2 が示す構造は、一般的にアルキル鎖部分の炭素数を増やしたり後述するような縮合環構造をとることにより、より長波長に λ_{max} がシフトするが、あまり炭素数が多すぎても波長的にはそれほど効果が見られず、逆にグラムあたりの吸収

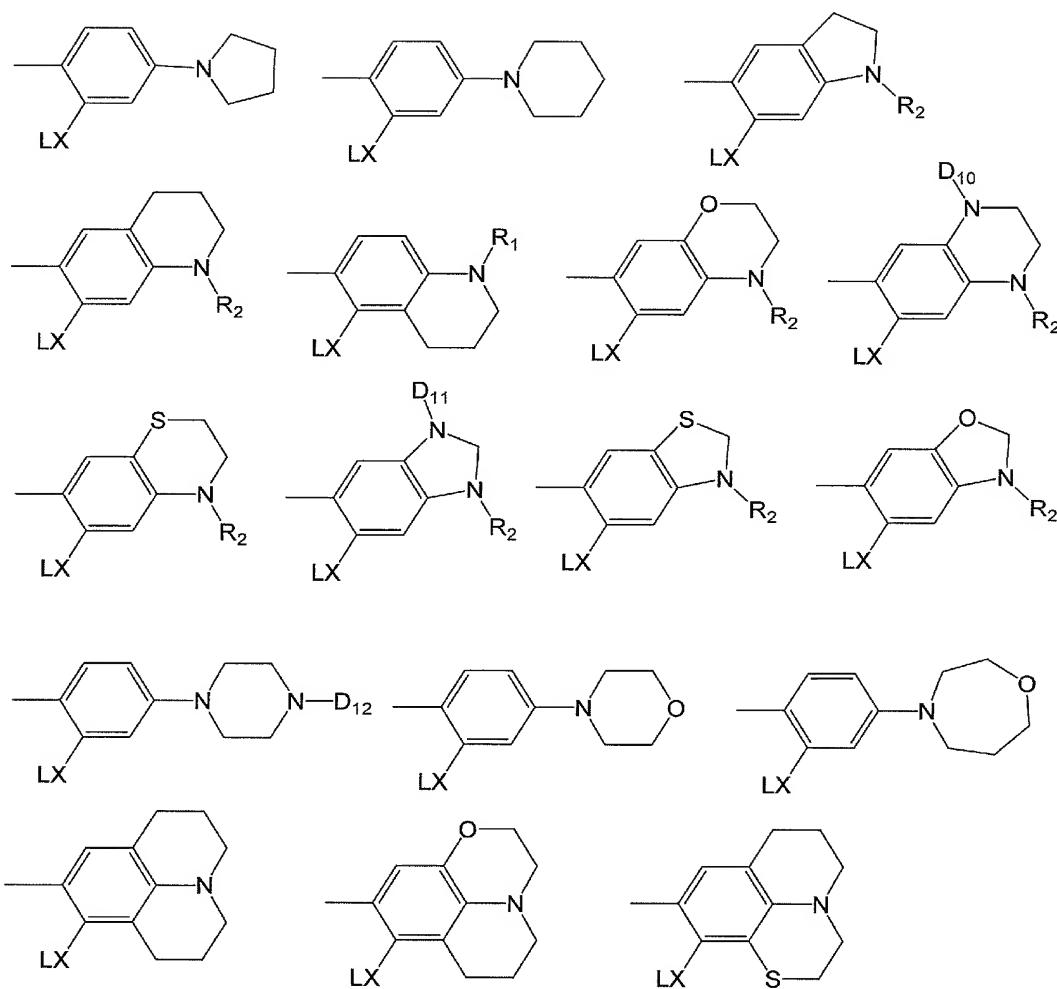
強度が下がる、生成物が固形化しないなどの問題も起こりうる。

[0078] そのため R_1 、 R_2 として好ましくは炭素数1～12の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数7～20のアラルキル基(これらの芳香族環部分は任意の置換基を有していてもよい)、であり、特に好ましくは炭素数1～8の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素数3～8の環状アルキル基、炭素数7～12のアラルキル基である。

[0079] また、 R_1 及び R_2 の一方もしくは双方が隣接するベンゼン環の R_3 または R_5 と結合して飽和炭素環(縮合環)を形成しても良く、また R_3 、 R_5 がそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を有し、その先で R_1 、 R_2 と縮合して飽和複素環(縮合環)を形成してもよい。さらに R_1 と R_2 とは、相互に結合して飽和炭素環構造(縮合環)を形成してもよい。またこのとき炭素原子以外に他のヘテロ原子を1ないし複数個含む飽和複素環(縮合環)を形成していてもよい。このようにして形成される環(縮合環)は、5～7員環が好ましく、更に好ましくは5～6員環である。更にこれらの R_1 及び R_2 が結合して形成される環(縮合環)や、 R_1 、 R_2 がベンゼン環と結合して形成される環には、置換基が結合していてもよい。

[0080] ここで、 $(-NR_1R_2)$ が環構造である場合の例としては、以下に示すものが挙げられる。

[0081] [化9]



[0082] ここで、 $D_{10} \sim D_{12}$ は、水素原子または置換されてもよいアルキル基、アシリル基のいずれかを表す。また芳香環は任意の置換基を有していてもよく、その置換基の数や位置も、本発明の要旨の範囲内であれば特に制限はない。

[0083] R_3 、 R_4 、 R_5 は、水素原子または、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ヘプチル基等の炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルキル基；シクロプロピル基、シクロペニチル基、シクロヘキシリル基、アダマンチル基等の炭素数3～12の環状アルキル基；ビニル基、プロペニル基、ヘキセニル基等の炭素数2～12の直鎖又は分岐のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基等の炭素数7～18のアラルキル基；メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ

基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等の炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルコキシ基；メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、n-ブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基等炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルキルチオ基；4-ピペリジル基、モルホリノ基等の単環の飽和複素環基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；ニトロ基；シアノ基；メルカプト基；ヒドロキシ基；ホルミル基；-COR₃₄で表されるアシル基；-NR₃₅R₃₆で表されるアミノ基；-NHCOR₃₇で表されるアシルアミノ基；-NHCOOR₃₈で表されるカーバメート基；-COOR₃₉で表されるカルボン酸エステル基；-OCOR₄₀で表されるアシルオキシ基；-CONR₄₁R₄₂で表されるカルバモイル基；-SO₂R₄₃で表されるスルホニル基；-SOR₄₄で表されるスルフィニル基；-SO₂NR₄₅R₄₆で表されるスルファモイル基；-SO₃R₄₇で表されるスルホン酸エステル基；-NHSO₂R₄₈で表されるスルホニアミド基を表す。

[0084] ここで、R₃₄、R₃₇、R₃₈、R₃₉、R₄₀、R₄₃、R₄₄、R₄₇、R₄₈は、炭化水素基、または複素環基を表し、R₃₅、R₃₆、R₄₁、R₄₂、R₄₅、R₄₆は水素原子、炭化水素基、複素環基のいずれかを表す。

[0085] R₃₄～R₄₈で表される炭化水素基とは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ヘプチル基等の炭素数1～18の直鎖または分岐のアルキル基；シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等の炭素数3～18の環状アルキル基；ビニル基、プロペニル基、ヘキセニル基等の炭素数2～18の直鎖または分岐のアルケニル基；シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の炭素数3～18の環状アルケニル基；ベンジル基、フェネチル基等の炭素数7～20のアラルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基等の炭素数6～18アリール基を表す。これらの基のアルキル鎖部分及びアリール基部分は後述するアルキル鎖部分が有し得る置換基で更に置換されていてもよい。

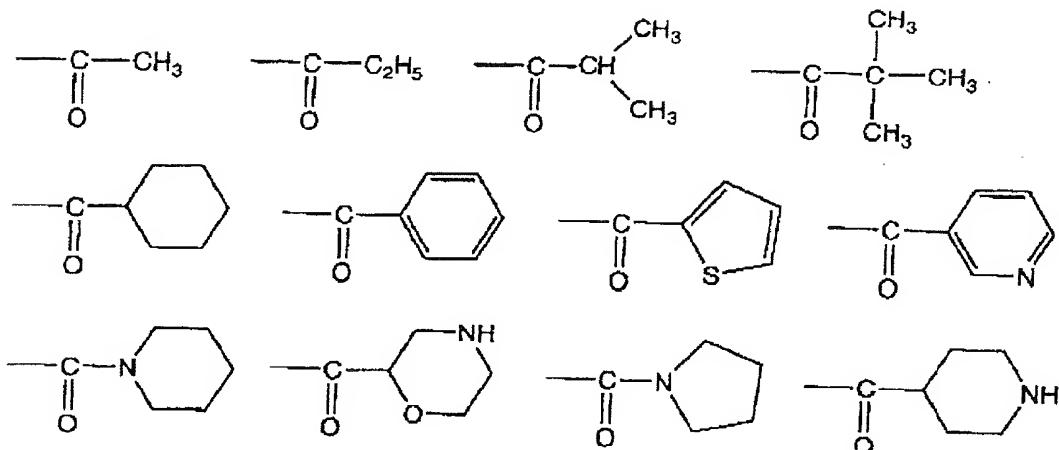
[0086] また、R₃₄～R₄₈で表される複素環基は、4-ピペリジル基、モルホリノ基、2-モルホニル基、ピペラジル基等の飽和複素環でも、2-フリル基、2-ピリジル基、2-チアゾリル基、2-キノリル基等の芳香族複素環でもよい。これらは複数のヘテロ原子を含ん

でいても、さらに置換基を有していてもよく、また結合位置も問わない。複素環として好ましい構造のものは、5～6員環の飽和複素環、5～6員環の单環及びその2縮合環の芳香族複素環である。

[0087] $-\text{COR}_{34}$ で表されるアシル基; $-\text{NR}_{35}\text{R}_{36}$ で表されるアミノ基; $-\text{NHCOR}_{37}$ で表されるアシルアミノ基; $-\text{NHCOOR}_{38}$ で表されるカーバメート基; $-\text{COOR}_{39}$ で表されるカルボン酸エステル基; $-\text{OCOR}_{40}$ で表されるアシルオキシ基; $-\text{CONR}_{41}\text{R}_{42}$ で表されるカルバモイル基; $-\text{SO}_2\text{R}_{43}$ で表されるスルホニル基; $-\text{SOR}_{44}$ で表されるスルフィニル基; $-\text{SO}_2\text{NR}_{45}\text{R}_{46}$ で表されるスルファモイル基; $-\text{SO}_3\text{R}_{47}$ で表されるスルホン酸エステル基; $-\text{NHSO}_2\text{R}_{48}$ で表されるスルホンアミド基の具体例としては、以下に示すものが挙げられる。

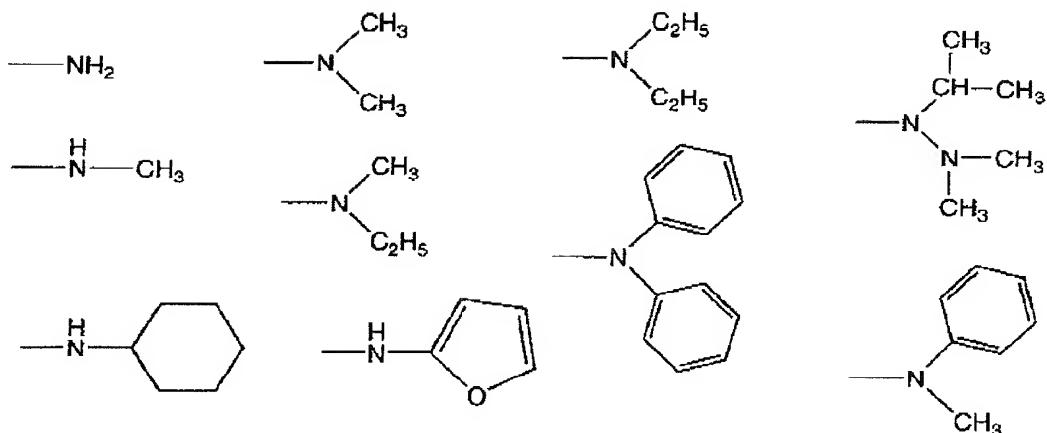
[0088] アシル基($-\text{COR}_{34}$)としては、以下の構造の置換基が挙げられる。

[0089] [化10]

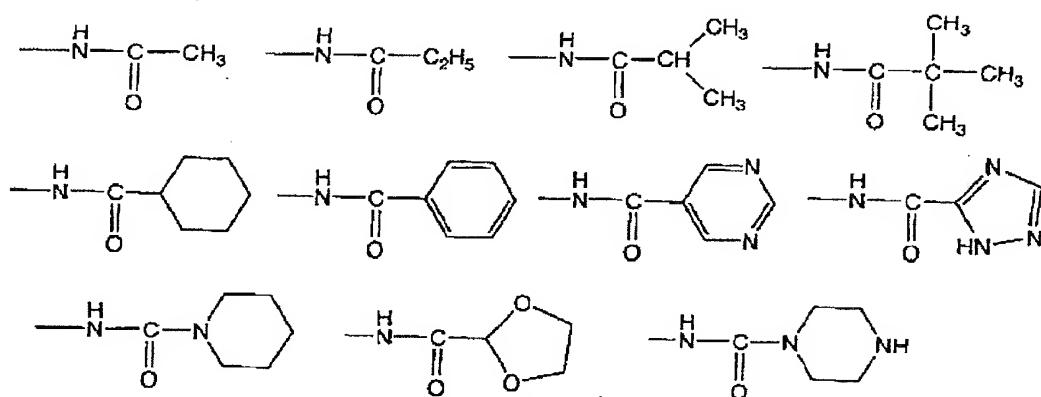


[0090] アミノ基($-\text{NR}_{35}\text{R}_{36}$)としては、以下の構造の置換基が挙げられる。

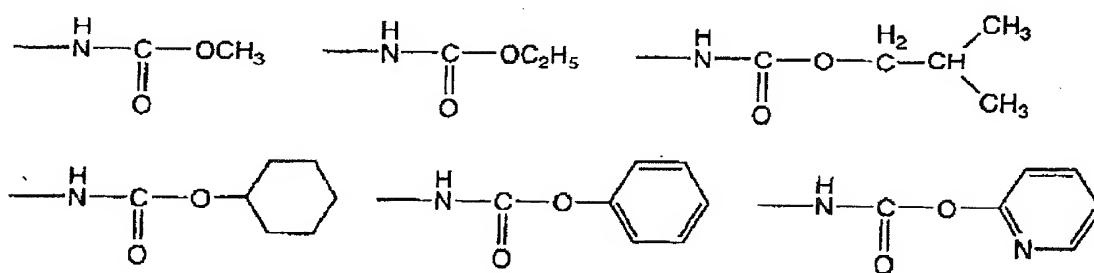
[0091] [化11]

[0092] アシルアミノ基($-\text{NHCOR}_{37}$)としては、以下の構造の置換基が挙げられる。

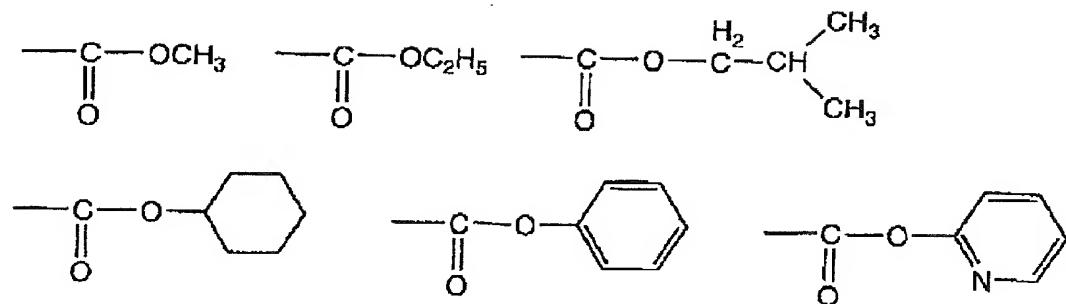
[0093] [化12]

[0094] カーバメート基($-\text{NHCOOR}_{38}$)としては、以下の構造の置換基が挙げられる。

[0095] [化13]

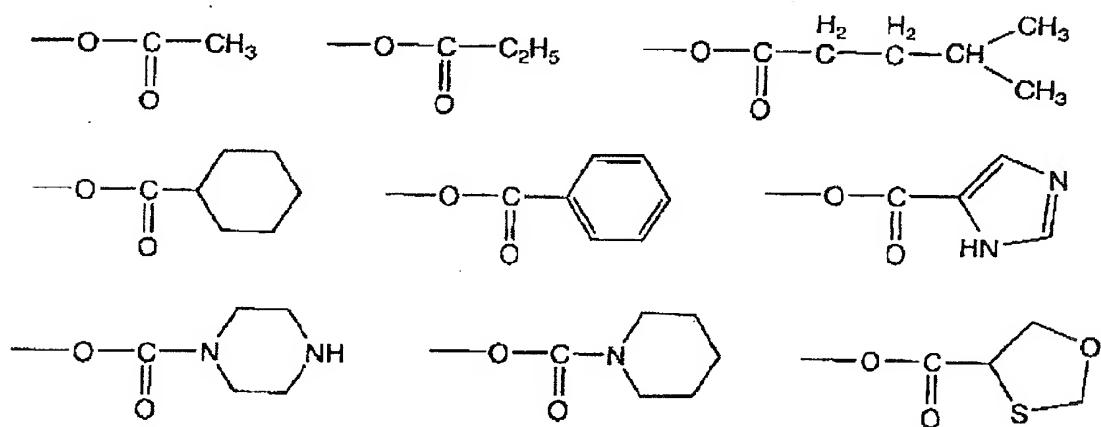
[0096] カルボン酸エステル基($-\text{COOR}_{39}$)としては、以下の構造の置換基が挙げられる。

[0097] [化14]



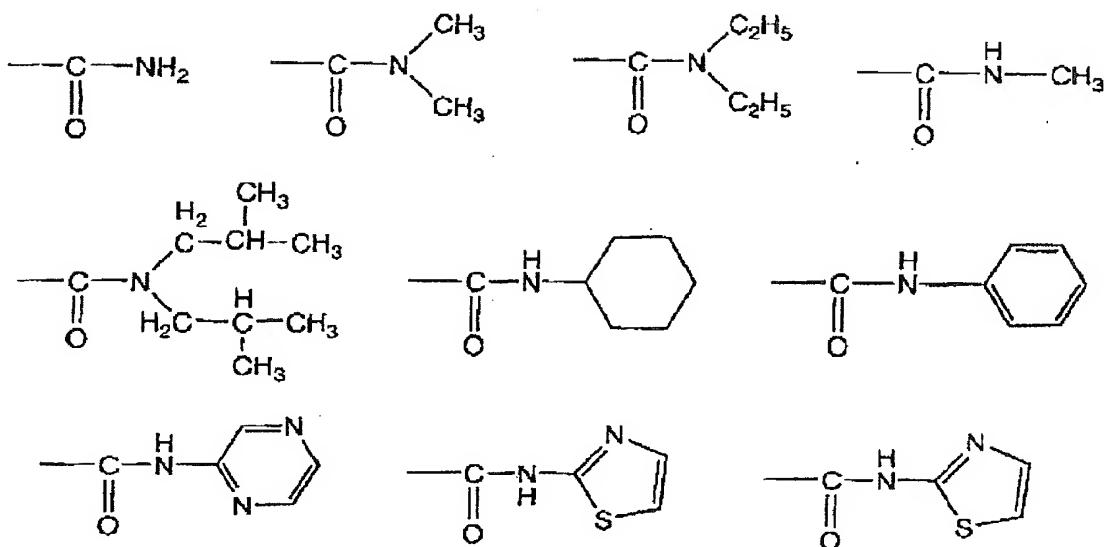
[0098] アシルオキシ基($-\text{OCOR}_{40}$)としては、以下の構造の置換基が挙げられる。

[0099] [化15]

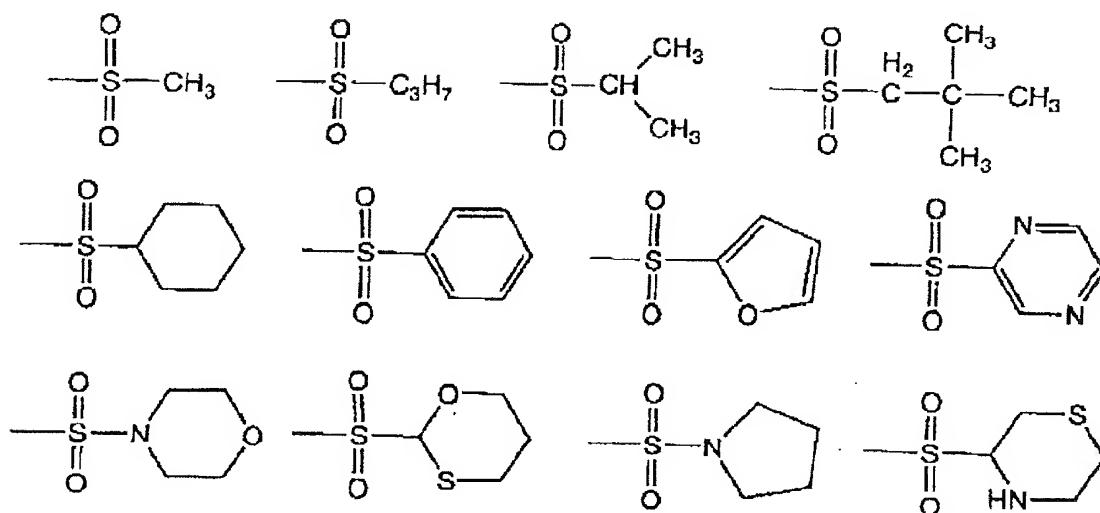


[0100] カルバモイル基($-\text{CONR}_{41}\text{R}_{42}$)としては、以下の構造の置換基が挙げられる。

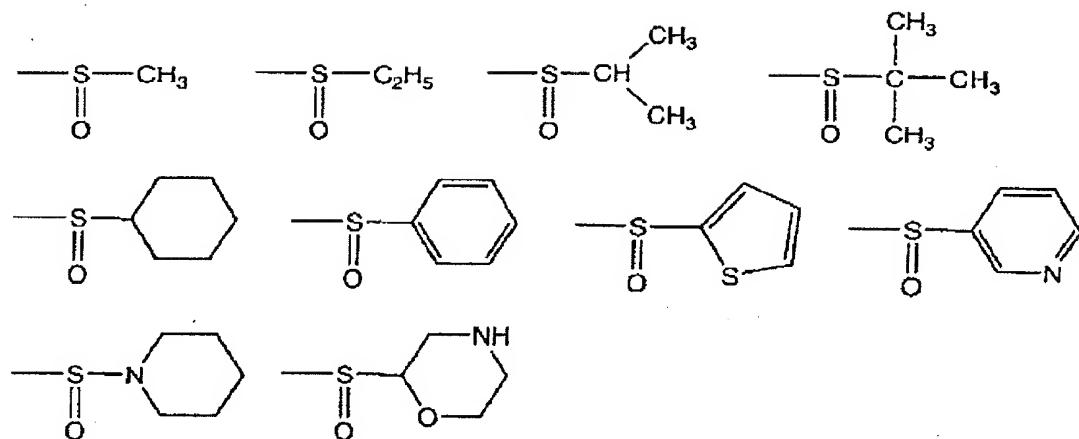
[0101] [化16]

[0102] スルホニル基($-\text{SO}_2\text{R}_{43}$)としては、以下の構造の置換基が挙げられる。

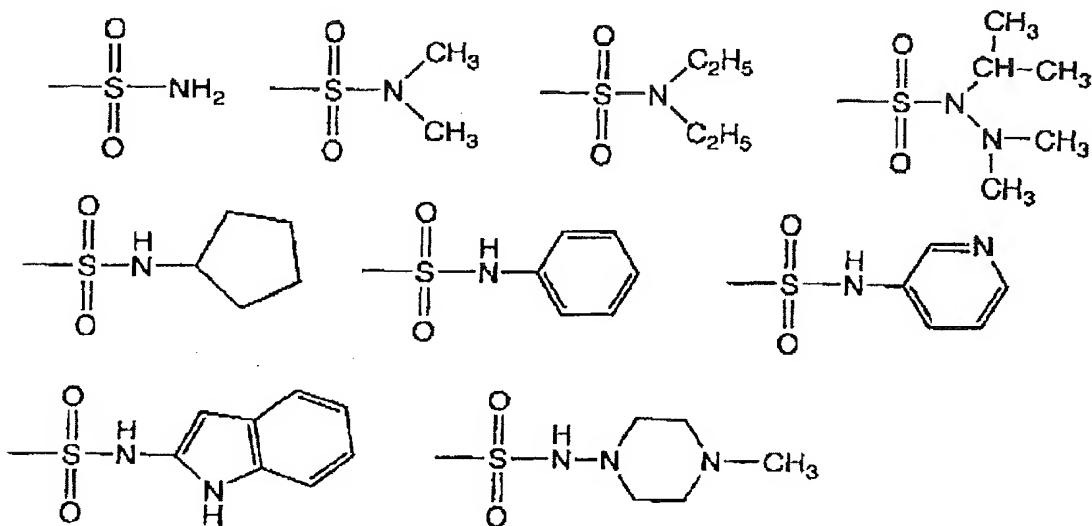
[0103] [化17]

[0104] スルフィニル基($-\text{SOR}_{44}$)としては、以下の構造の置換基が挙げられる。

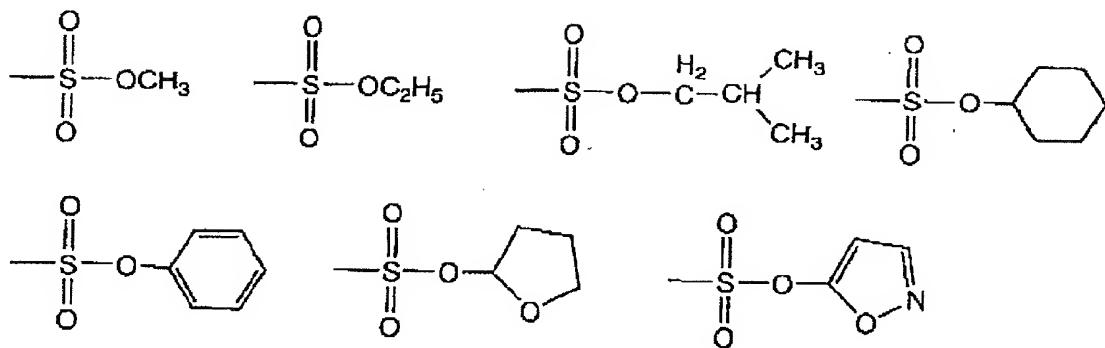
[0105] [化18]

[0106] スルファモイル基($-\text{SO}_2\text{NR}_{45}\text{R}_{46}$)としては、以下の構造の置換基が挙げられる。

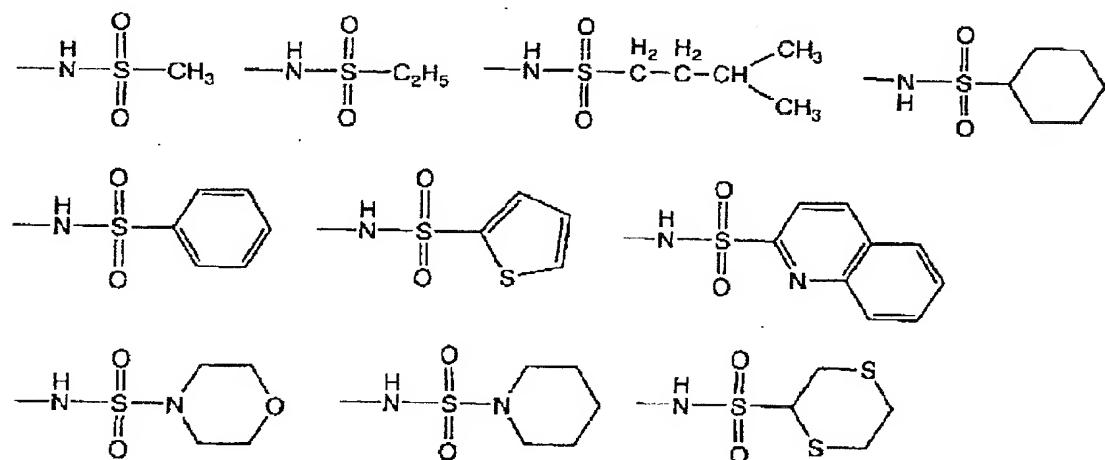
[0107] [化19]

[0108] スルホン酸エステル基($-\text{SO}_3\text{R}_{47}$)としては、以下の構造の置換基が挙げられる。

[0109] [化20]

[0110] スルホンアミド基($-\text{NHSO}_2\text{R}_{48}$)としては、以下の構造の置換基が挙げられる。

[0111] [化21]

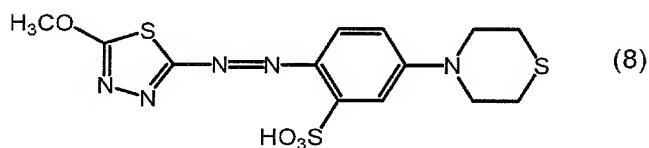
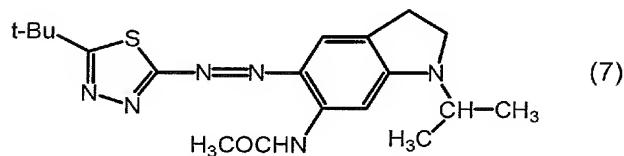
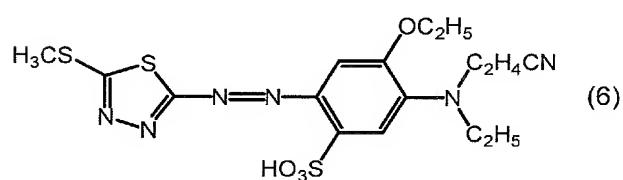
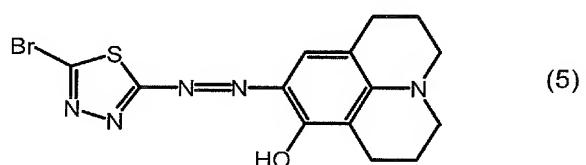
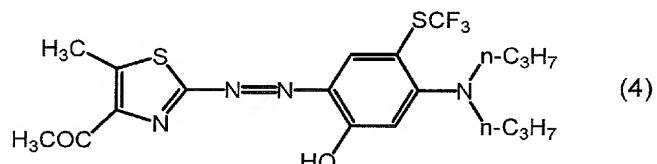
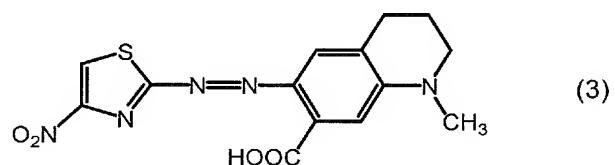
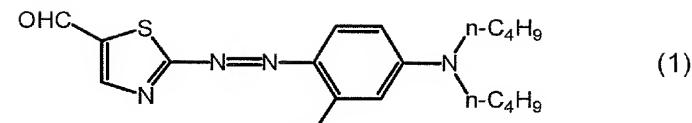


[0112] R_3 、 R_4 、 R_5 として好ましいものは、水素原子または炭素数1～8の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素数7～12のアラルキル基、炭素数1～8の直鎖又は分岐のアルコキシ基、炭素数1～8の直鎖又は分岐のアルキルチオ基、単環の5～6員環の飽和複素環基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、ヒドロキシ基、 $-\text{COR}_{34}$ で表されるアシル基、 $-\text{NR}_{35}\text{R}_{36}$ で表されるアミノ基、 $-\text{NHCOR}_{37}$ で表されるアシルアミノ基、 $-\text{NHCOOR}_{38}$ で表されるカーバメート基、 $-\text{COOR}_{39}$ で表されるカルボン酸エステル基、 $-\text{OCOR}_{40}$ で表されるアシルオキシ基、 $-\text{CONR}_{41}\text{R}_{42}$ で表されるカルバモイル基、 $-\text{SO}_2\text{R}_{43}$ で表されるスルホニル基、 $-\text{SO}_2\text{NR}_{45}\text{R}_{46}$ で表されるスルファモイル基、 $-\text{NHSO}_2\text{R}_{48}$ で表されるスルホンアミド基である。

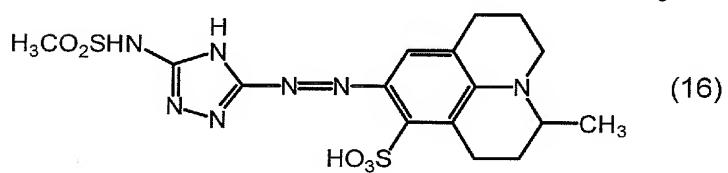
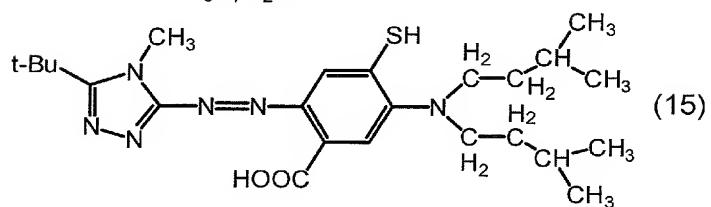
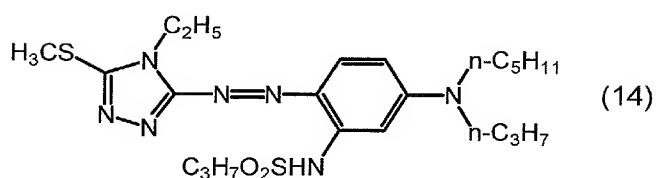
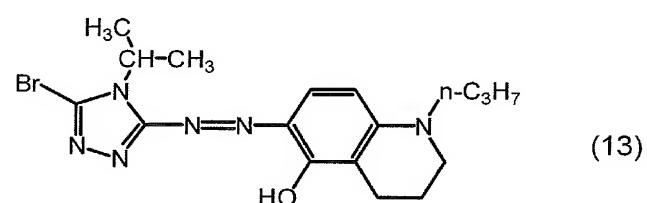
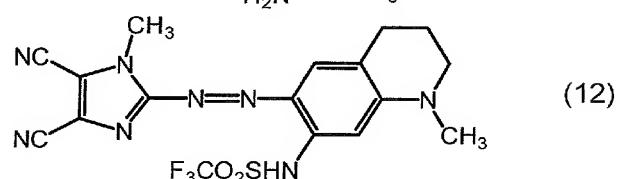
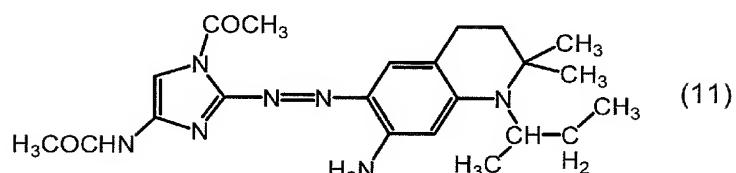
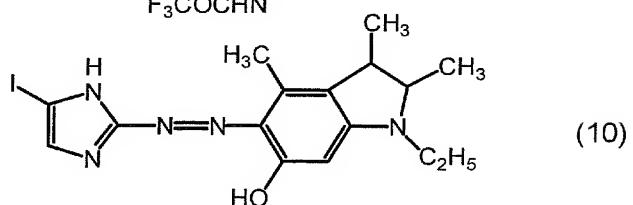
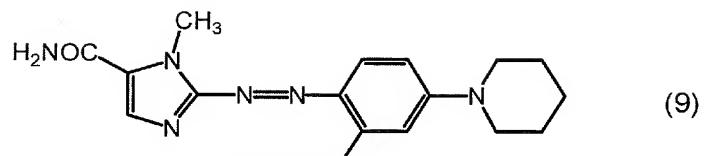
[0113] 一般式(I)において、XLは、脱離基Lが脱離することにより金属と配位することが可能な置換基を表す。具体的にXLで表される置換基としては、ヒドロキシ基($-O^-; X, H^+; L$)、スルホン酸基($-SO_3H^-; X, H^+; L$)、アミノ基($-N-H; X, H^+; L$)、アシルアミノ基($-N-COR_{37}; H^+; L$)、スルホニアミド基($-N-SO_2R_{48}; H^+; L$)、メルカプト基($-S^-; X, H^+; L$)、カルボキシル基($-COO^-; X, H^+; L$)等が挙げられる。

[0114] 一般式(I)で示されるアゾ化合物の好ましい構造は、以下(1)～(48-2)に示される。

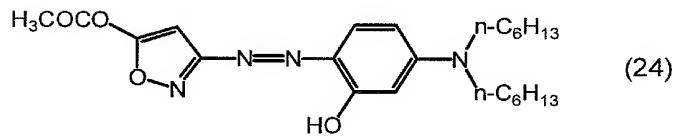
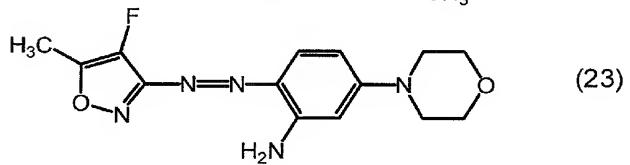
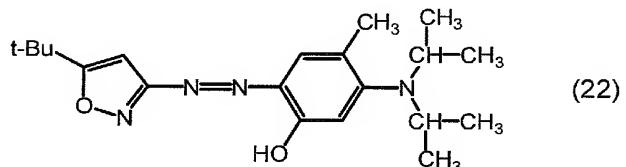
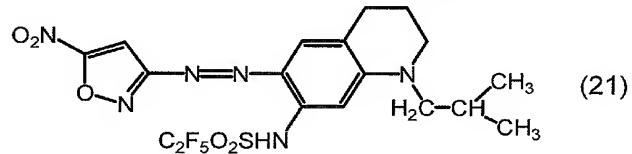
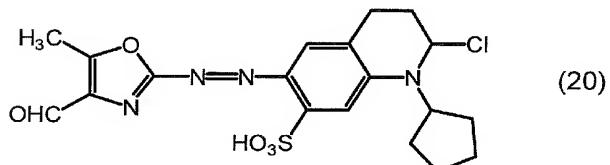
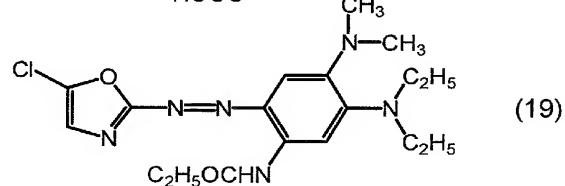
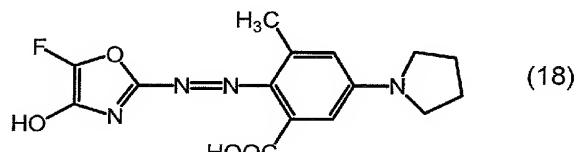
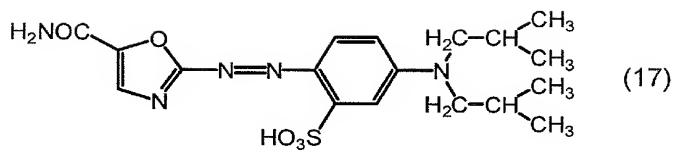
[0115] [化22]



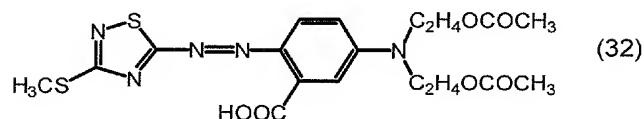
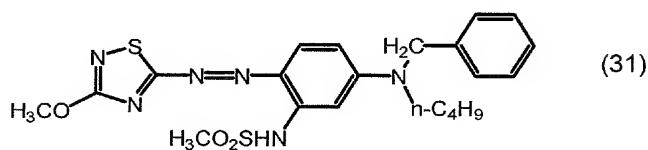
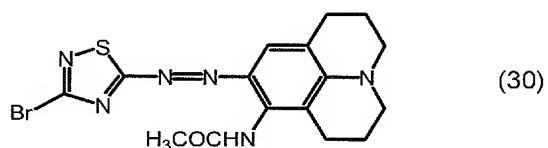
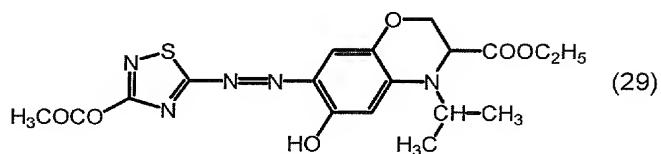
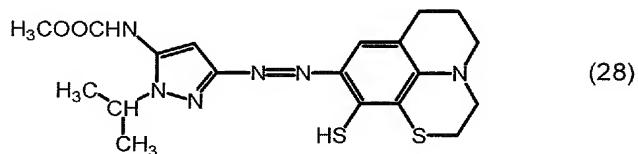
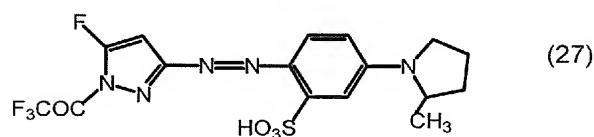
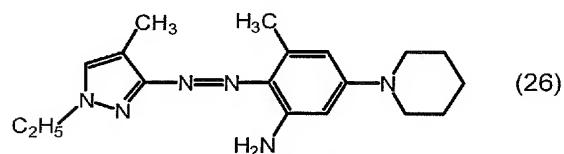
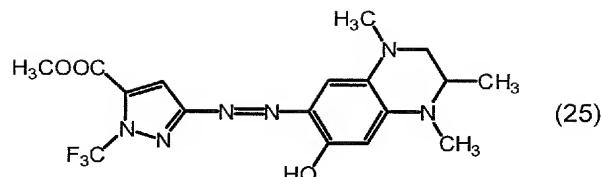
[0116] [化23]



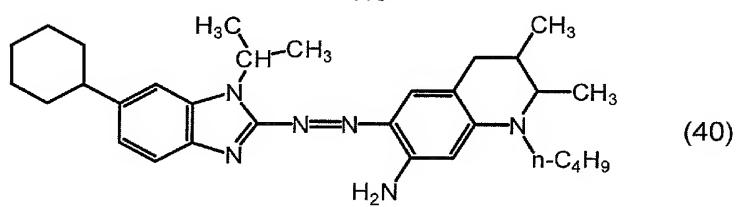
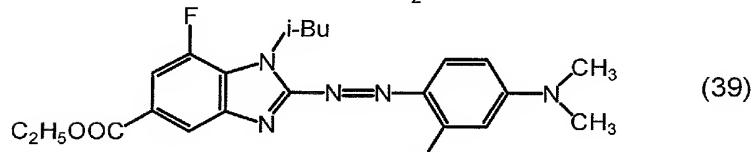
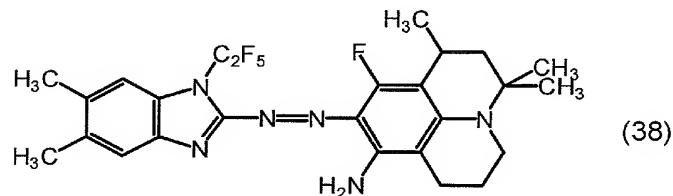
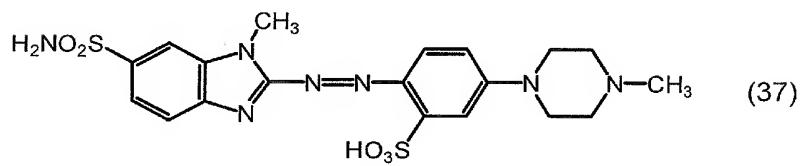
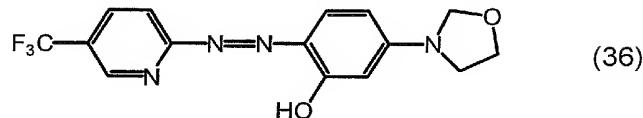
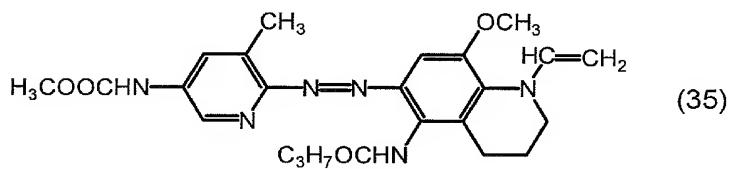
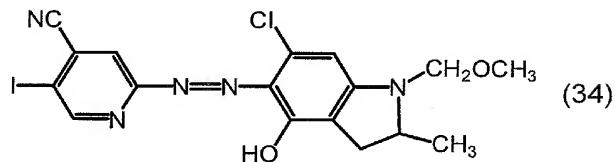
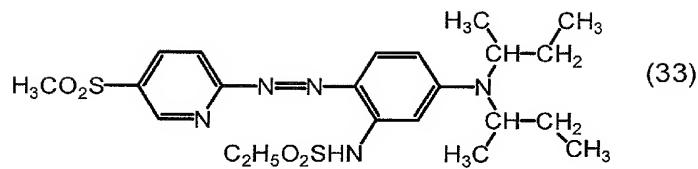
[0117] [化24]



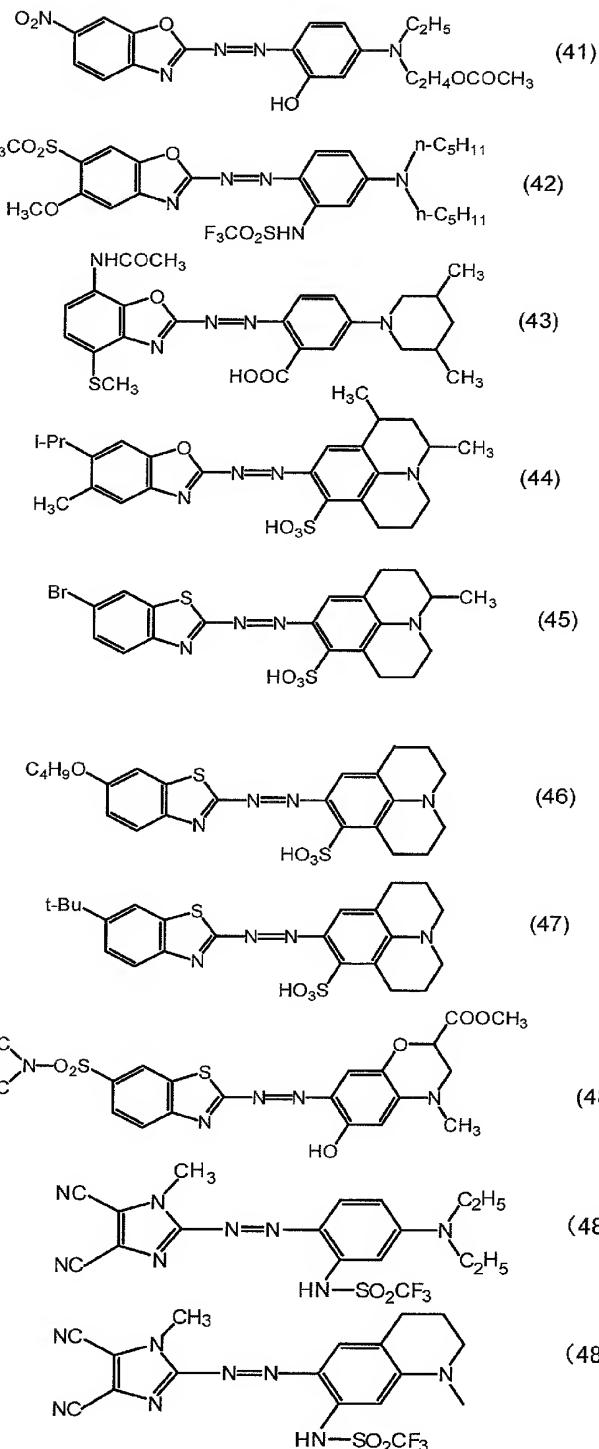
[0118] [化25]



[0119] [化26]



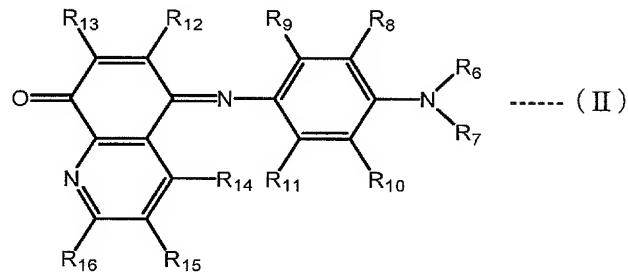
[0120] [化27]



[0121] 本実施の形態が適用される光記録材料の金属錯体化合物Bとしては、一般式(II)で示される化合物と、金属イオン及びアニオンとが結合することにより形成されたイン

ドアニリン系金属錯体化合物を使用することができる。一般式(II)で表される化合物の分子量は、配位子と金属との配位構造にも左右されるが、通常、4500以下であり、好ましくは3000以下である。

[0122] [化28]



[0123] 前記一般式(II)で表される化合物において、 R_6 、 R_7 は水素原子、直鎖または分岐のアルキル基、環状アルキル基、アラルキル基、直鎖または分岐のアルケニル基を表す。

これらの R_6 、 R_7 が示す構造も、前述の R_1 、 R_2 と同様の理由から、好ましくは炭素数1～12の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数7～20のアラルキル基(これらの芳香族環部分は任意の置換基を有していてもよい)、であり、特に好ましくは炭素数1～8の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素数3～8の環状アルキル基、炭素数7～12のアラルキル基である。

[0124] また、 R_6 及び R_7 の一方もしくは双方が隣接するベンゼン環の R_8 または R_{10} と縮合して飽和炭素環(縮合環)を形成しても良く、また R_8 、 R_{10} がそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を有し、その先で R_6 、 R_7 と縮合して飽和複素環(縮合環)を形成してもよい。さらに R_6 と R_7 とは、相互に縮合して飽和炭素環(縮合環)構造を形成してもよい。またこのとき炭素原子以外に他のヘテロ原子を1ないし複数個含む飽和複素環を形成してもよい。このようにして形成される環は、5～7員環が好ましく、更に好ましくは5～6員環である。更にこれらの R_6 及び R_7 が結合して形成される環や、 R_6 、 R_7 がベンゼン環と結合して形成される環には、置換基が結合してもよい。

[0125] このような構造は、前述の($-NR_1R_2$)が環構造である場合の例としては示されたも

のと同様の構造を用いることができる。

[0126] 一般式(II)において、 $R_8 \sim R_{16}$ は、水素原子または炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の直鎖又は分岐のアルケニル基、炭素数7～18のアラルキル基、炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルコキシ基、炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルキルチオ基、単環の飽和複素環基、炭素数6～18のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、ヒドロキシ基、ホルミル基、 $-COR_{34}$ で表されるアシル基; $-NR_{35}R_{36}$ で表されるアミノ基; $-NHCOR_{37}$ で表されるアシルアミノ基; $-NHCOOR_{38}$ で表されるカーバメート基; $-C(OOR_{39})$ で表されるカルボン酸エステル基; $-OCOR_{40}$ で表されるアシルオキシ基; $-CONR_{41}R_{42}$ で表されるカルバモイル基; $-SO_2R_{43}$ で表されるスルホニル基; $-SOR_{44}$ で表されるスルフィニル基; $-SO_2NR_{45}R_{46}$ で表されるスルファモイル基; $-SO_3R_{47}$ で表されるスルホン酸エ斯特ル基; $-NHSO_2R_{48}$ で表されるスルホンアミド基を表す(ここで、 R_{34} 、 R_{37} 、 R_{38} 、 R_{39} 、 R_{40} 、 R_{43} 、 R_{44} 、 R_{47} 、 R_{48} は、それぞれ独立に、炭化水素基、または複素環基を表し、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{45} 、 R_{46} は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、複素環基のいずれかを表す。)。

[0127] $R_8 \sim R_{16}$ として好ましくは、炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素数7～18のアラルキル基、炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルコキシ基、炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルキルチオ基、炭素数6～18のアリール基、飽和または不飽和の単環または2縮合環の複素環基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、ヒドロキシ基、 $-COR_{34}$ で表されるアシル基、 $-NR_{35}R_{36}$ で表されるアミノ基、 $-NHCOR_{37}$ で表されるアシルアミノ基、 $-NHCOOR_{38}$ で表されるカーバメート基、 $-COOR_{39}$ で表されるカルボン酸エ斯特ル基、 $-OCOR_{40}$ で表されるアシルオキシ基、 $-CONR_{41}R_{42}$ で表されるカルバモイル基、 $-SO_2R_{43}$ で表されるスルホニル基、 $-SOR_{44}$ で表されるスルファモイル基、 $-NHSO_2R_{48}$ で表されるスルホンアミド基である。

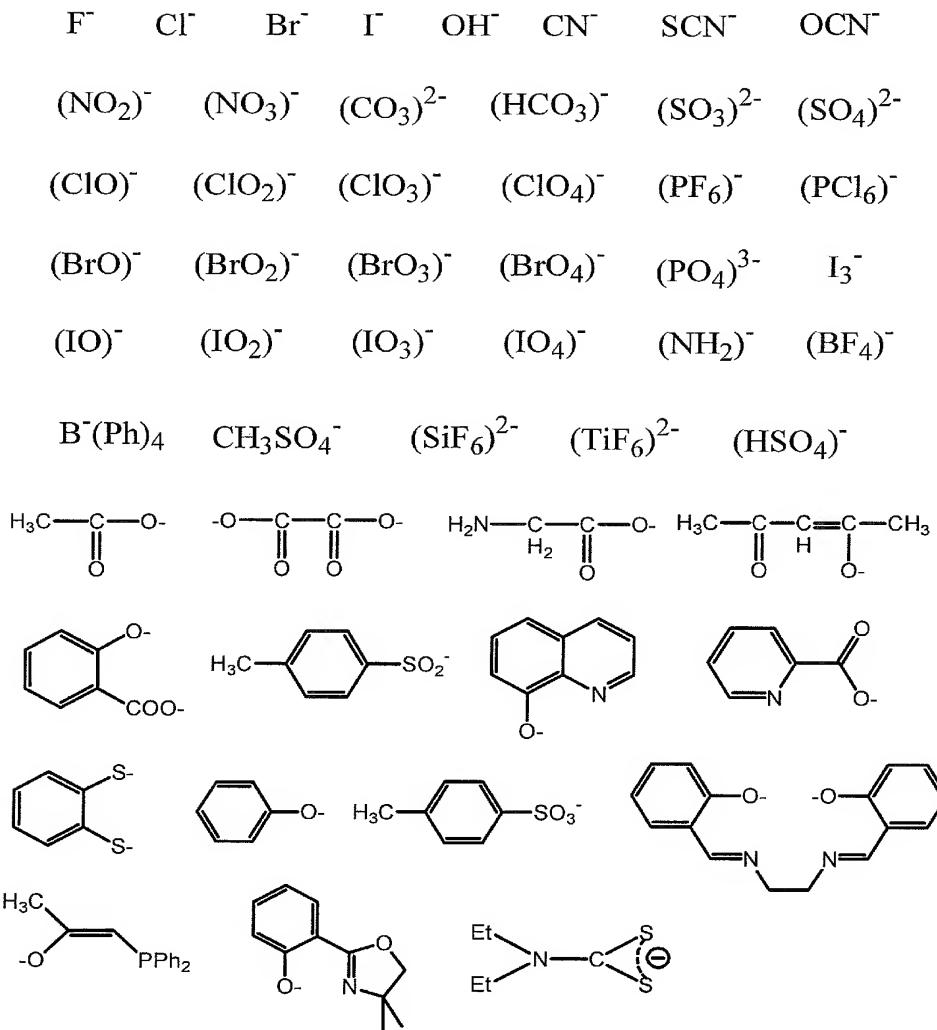
[0128] 本実施の形態で使用する金属錯体化合物Bを構成する金属は、一般式(II)に示す化合物と配位形成能力があれば特に限定されず、遷移元素または典型元素でもよく、その酸化数も限定されない。また、錯体における金属とアゾ化合物の比も特に

問わないが、遷移金属1に対してアゾ化合物2の割合で配位した構造が好ましい。安定な錯体構造をとるためには、2価あるいは3価のイオンを有する遷移金属が好ましい。中でも特に、ニッケル、コバルト、銅、鉄、亜鉛、白金、パラジウム、マンガンからなる群から選ばれることが好ましい。

[0129] インドアニリン化合物と、上記金属のイオンとともに錯体を形成するアニオンは、トータルとして錯体全体が電荷的に中性になればよく、任意のアニオンを用いることができる。例えば、ハロゲン原子、硝酸イオン、塩素酸イオン、過塩素酸イオンのように1価の電荷のものが挙げられる。さらに、このようなアニオンとしては、シュウ酸イオン、硫酸イオン、炭酸イオンのように2価の電荷のものが挙げられる。また、このようなアニオンとしては、それ以上の電荷をもつものでもよい。また、配座数は単座配位子でも、二座配位子、三座配位子等のように複数の配位原子をもつ多座配位子でもよい。好ましくは、アニオンが1価の一座配位子である。アニオンが1価の一座配位子であると、单一成分の化合物が合成しやすいので好ましい。価数が1価であることにより、比較的容易に合成しやすいため好ましい。また、アニオンは配位子として金属原子に直接配位する形でも、塩のように離れて存在する形でもよい。

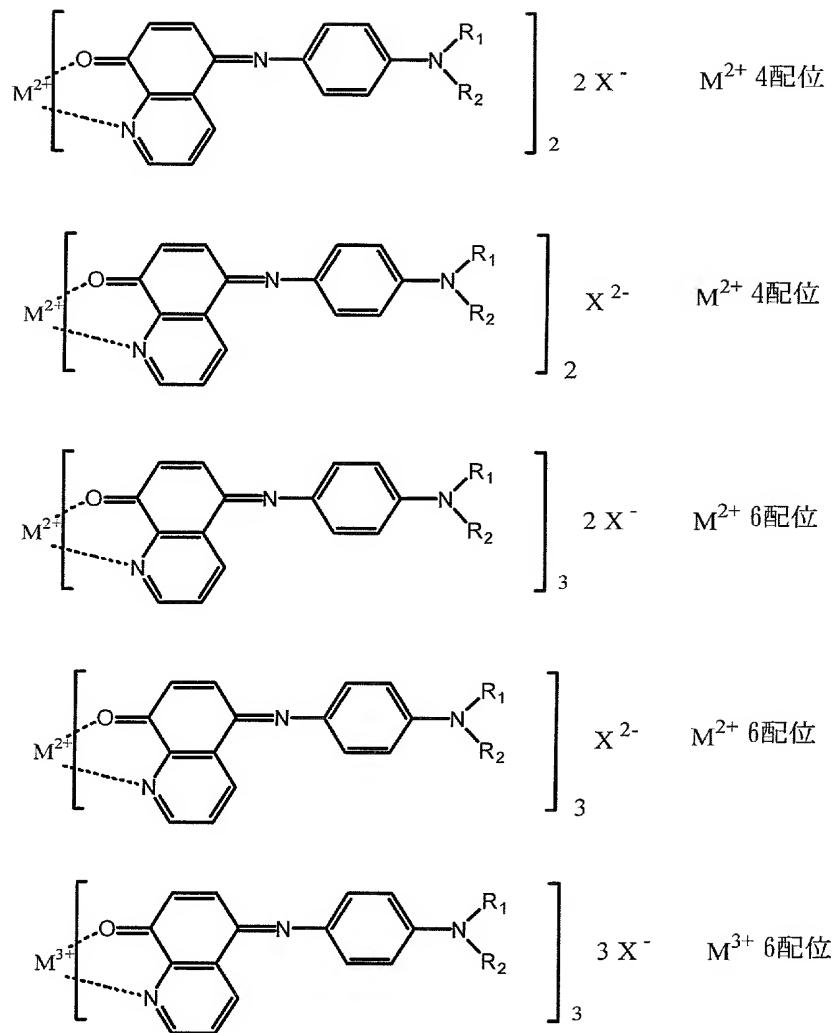
[0130] これらの配位子としては、例えば以下のものが挙げられる。

[0131] [化29]



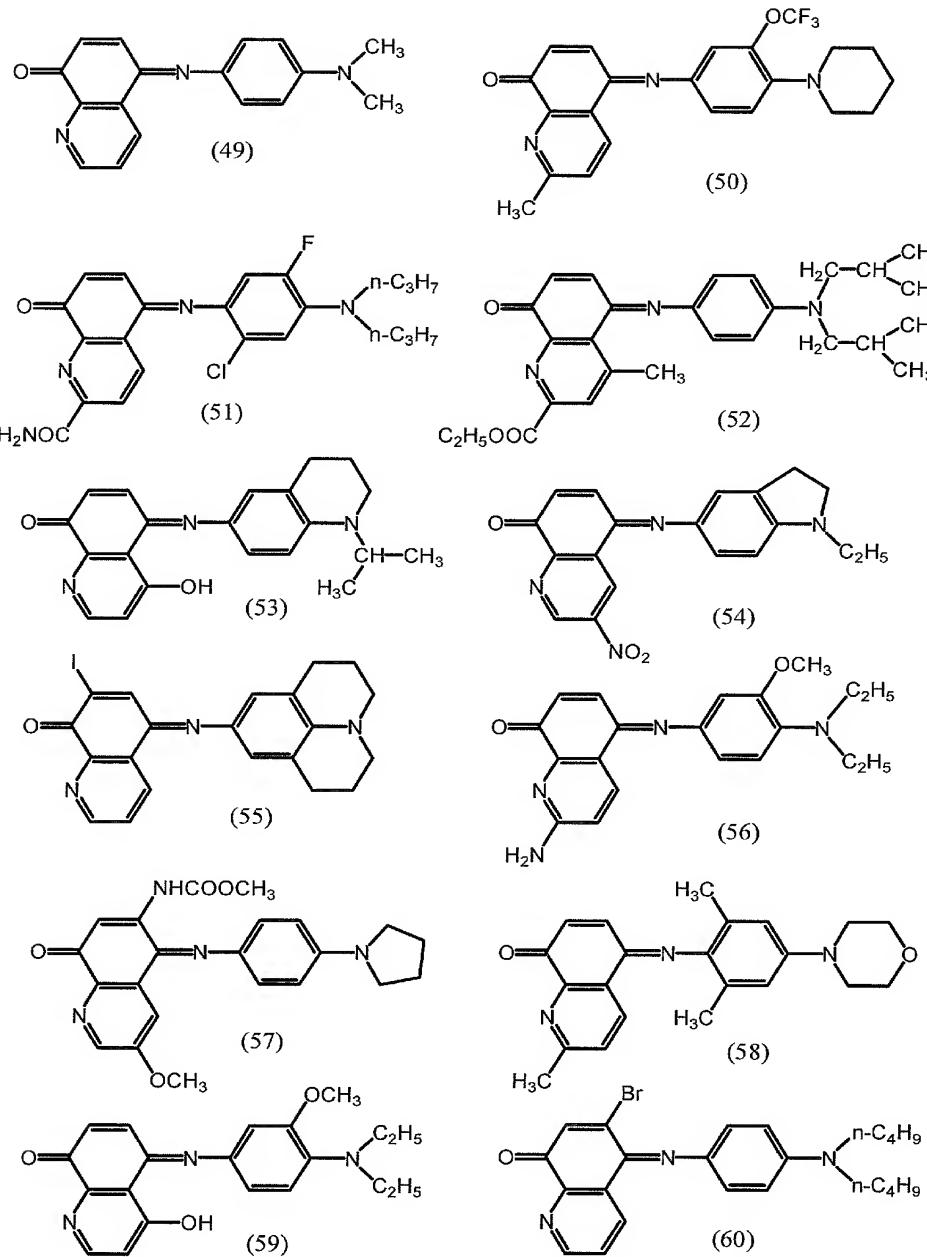
[0132] 一般式(II)で示す化合物と金属イオン及びアニオンとの割合は特に特定されず、金属イオンの電荷、金属錯体化合物の配位構造により様々に変化してもよいが、好ましい構造としては、金属イオン1に対して、一般式(II)で示す化合物が2個または3個が配位した構造である。このような構造の化合物は、以下の示される錯体を形成しやすい。尚、下記構造式では、Mは金属イオン、Xはアニオンを示す。

[0133] [化30]

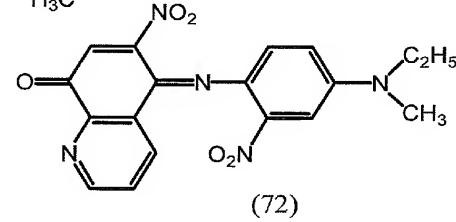
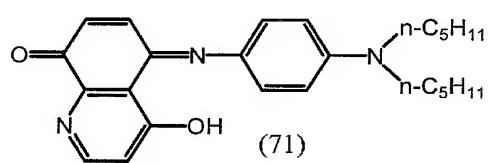
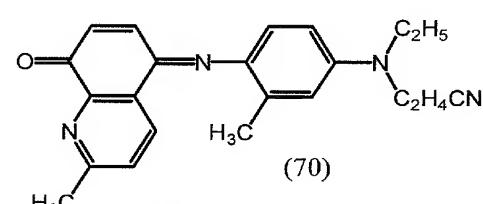
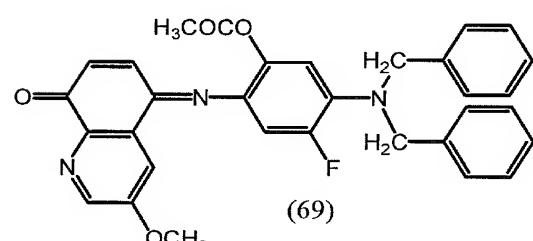
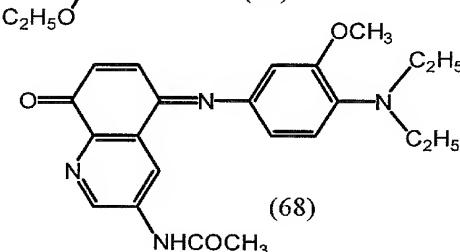
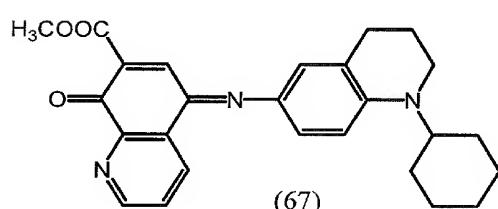
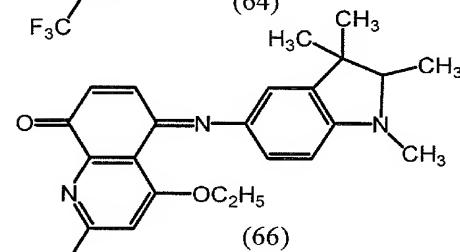
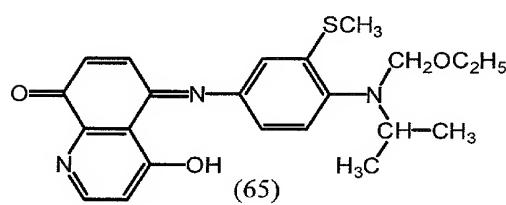
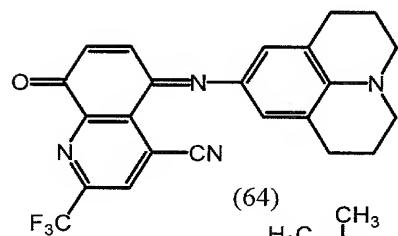
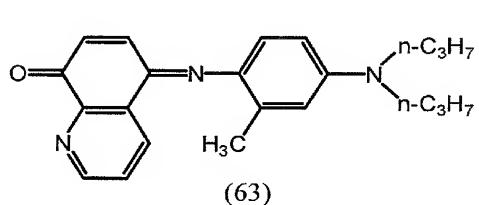
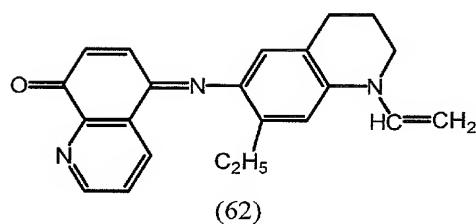
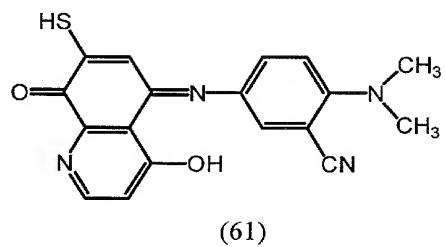


[0134] これらが配位する際に、同種の一般式(II)で示される化合物と金属イオン及びアニオンとからなる金属錯体化合物のほか、複数種の一般式(II)で示される化合物またはアニオンが配位した形でもよい。以下に、一般式(II)で示される化合物の好ましい構造を示す。

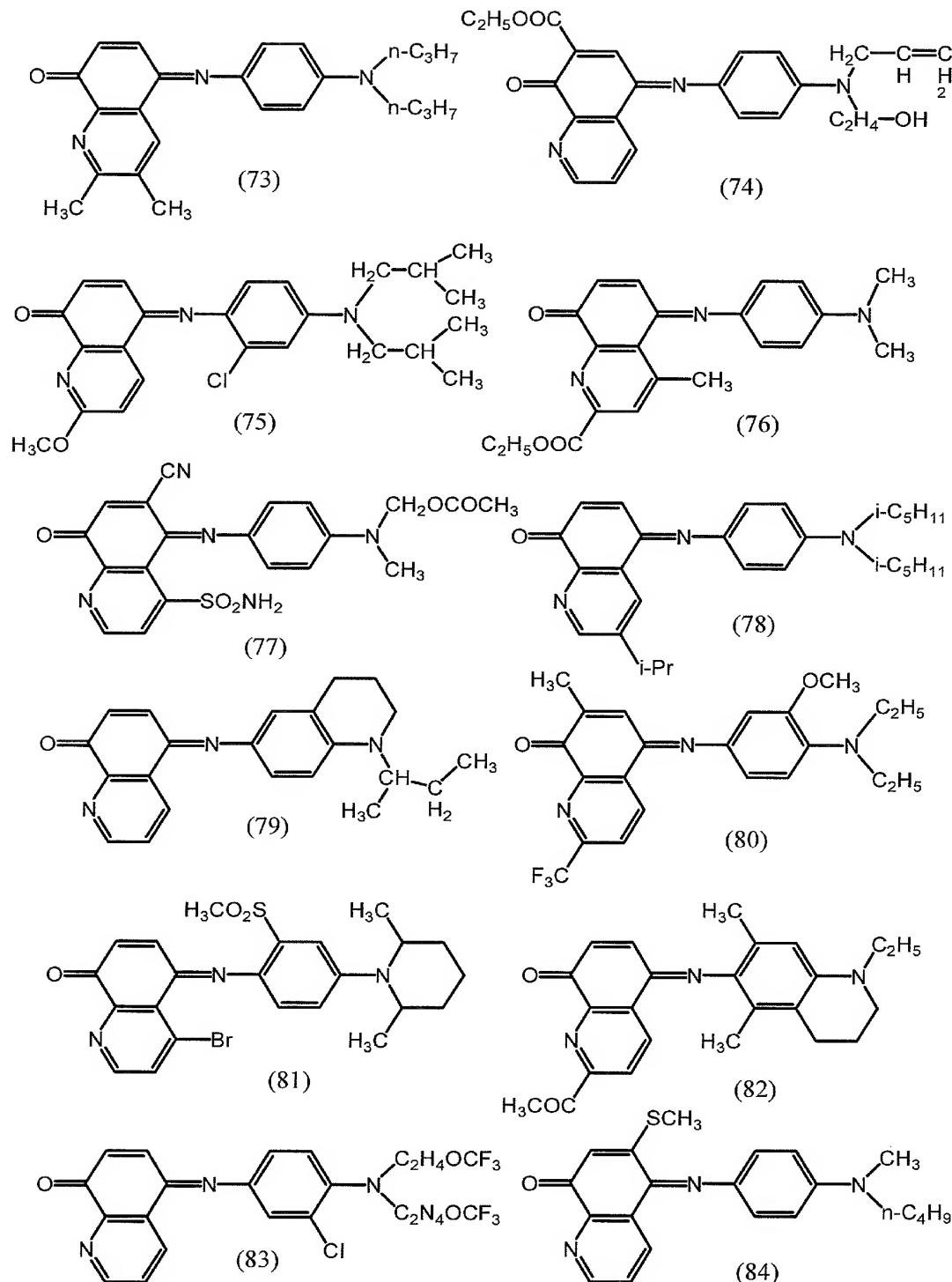
[0135] [化31]



[0136] [化32]



[0137] [化33]



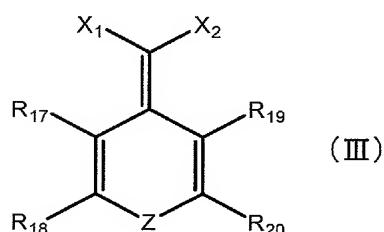
[0138] 次に、本実施の形態が適用される光記録材料における有機色素化合物Aについて説明する。本実施の形態が適用される光記録材料で使用する有機色素化合物A

としては、吸収極大が340nmから440nmの範囲にある、いわゆる青色レーザで記録可能なものであれば、公知の任意のものを用いることができる。尚、青色レーザでの記録を可能とするような有機色素化合物Aは、一般に、単独で用いた場合における上記試験方法で測定した耐光性xが30%未満となるものが多い。このような有機色素化合物Aとしては、特に限定されないが、なかでも、 γ -ピロン系有機色素、クマリン系有機色素、カルボスチリル系有機色素、1-チオクマリン系有機色素が挙げられる。

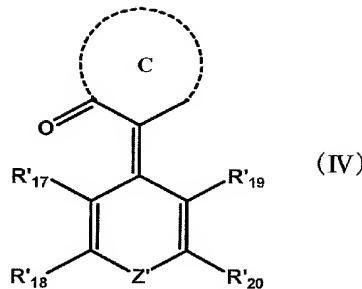
[0139] γ -ピロン系有機色素、クマリン系有機色素、カルボスチリル系有機色素、1-チオクマリン系の分子量は特に限定されないが、通常、ピロン系有機色素の場合、分子量900以下、好ましくは600以下である。クマリン系有機色素又はカルボスチリル系有機色素の場合、通常、分子量700以下、好ましくは500以下である。分子量が過度に大きいと、特に吸収に寄与しない部分でOD値が低下するため記録に必要な吸収を確保できなくなるので好ましくない。

[0140] より具体的には、前述した一般式(III)、(IV)及び(V)に示す化合物から選ばれるものを使用することが好ましい。

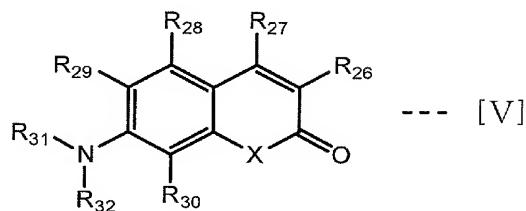
[0141] [化34]



[0142] [化35]



[0143] [化36]



[0144] 以下、まず、一般式(III)又は一般式(IV)について説明する。尚、一般式(III)又は(IV)における $R_{17}' \sim R_{20}'$ については、 $R_{17} \sim R_{20}$ と同様なものが挙げられる。

[0145] 一般式(III)又は一般式(IV)において、 $R_{17} \sim R_{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の直鎖又は分岐のアルケニル基、炭素数7～18のアラルキル基、炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルコキシ基、炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルキルチオ基、飽和または不飽和の複素環基、炭素数6～18のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、ヒドロキシ基、ホルミル基、 $-COR_{34}$ で表されるアシル基; $-NR_{35}R_{36}$ で表されるアミノ基; $-NHCOR_{37}$ で表されるアシルアミノ基; $-NHCOOR_{38}$ で表されるカーバメート基; $-COOR_{39}$ で表されるカルボン酸エステル基; $-OCOR_{40}$ で表されるアシルオキシ基; $-CONR_{41}R_{42}$ で表されるカルバモイル基; $-SO_2R_{43}$ で表されるスルホニル基; $-SOR_{44}$ で表されるスルフィニル基; $-SO_2NR_{45}R_{46}$ で表されるスルファモイル基; $-SO_3R_{47}$ で表されるスルホン酸エステル基; $-NHSO_2R_{48}$ で表されるスルホンアミド基を表す。

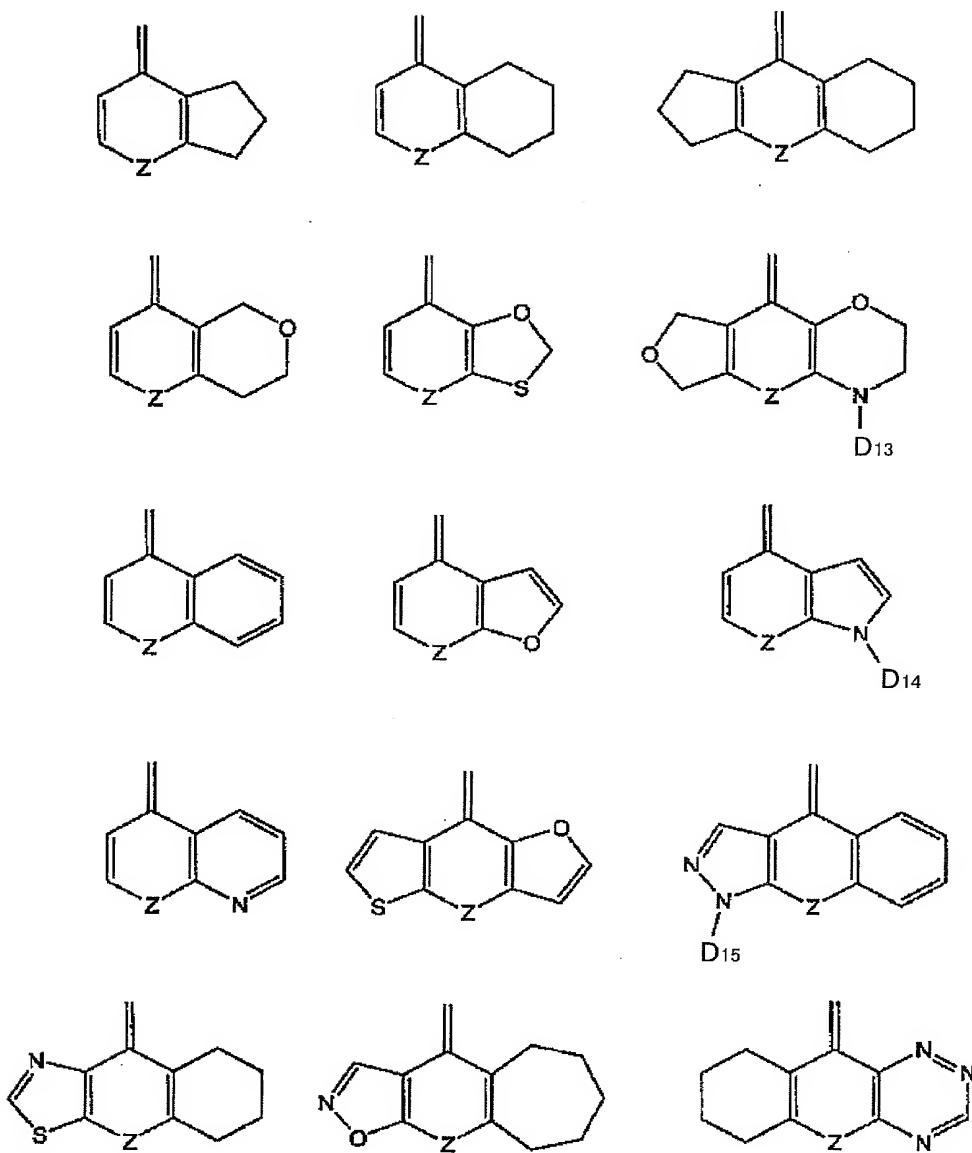
[0146] 但し、 R_{17} と R_{18} 、 R_{19} と R_{20} 、 R_{17}' と R_{18}' 、 R_{19}' と R_{20}' は、各々縮合して炭化水素環または複素環構造を形成してもよい。当該炭化水素環及び当該複素環は、置換基を

有していてもよい。 X_1 は、電子吸引性基であり、 X_2 は、水素原子または $-Q-Y$ (Q は、直接結合、炭素数1または2のアルキレン基、アリーレン基またはヘテロアリーレン基であり、 Y は、電子吸引性基であり、当該アルキレン基、当該アリーレン基、当該ヘテロアリーレン基は、 Y 以外に任意の置換基を有していてもよい。) である。環Cは、 $C=O$ と共に置換基を有していてもよい炭素環式ケトン環または複素環式ケトン環である。 Z 及び Z' は、それぞれ $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-NR_{21}-$ (ここで、 R_{21} は、水素原子、置換されてもよい炭化水素基、置換されてもよい複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、 $-NR_{22}R_{23}$ で表されるアミノ基 (R_{22} 、 R_{23} は、各々独立に、水素原子、炭化水素基または複素環基、若しくは $-COR_{24}$ (R_{24} は、炭化水素基または複素環基である)、 $-COR_{25}$ (R_{25} は、炭化水素基または複素環基である) で表されるアシル基を表す。) のいずれかを表す)。

[0147] 上記置換基のうち、 $R_{17}-R_{20}$ として好ましいものは、炭素数1-8の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素数3-8の環状アルキル基、炭素数2-8の直鎖又は分岐のアルケニル基、炭素数7-12のアラルキル基、炭素数1-8の直鎖又は分岐のアルコキシ基、炭素数1-8の直鎖又は分岐のアルキルチオ基、飽和または不飽和の単環又は2縮合環の複素環基、炭素数6-12のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、ヒドロキシ基、 $-COR_{34}$ で表されるアシル基; $-NR_{35}R_{36}$ で表されるアミノ基; $-NHCOR_{37}$ で表されるアシルアミノ基; $-NHCOOR_{38}$ で表されるカーバメート基; $-COOR_{39}$ で表されるカルボン酸エステル基; $-OCOR_{40}$ で表されるアシルオキシ基; $-CONR_{41}R_{42}$ で表されるカルバモイル基; $-SO_2R_{43}$ で表されるスルホニル基; $-SO_2NR_{45}R_{46}$ で表されるスルファモイル基; $-NHSO_2R_{48}$ で表されるスルホニアミド基である。

[0148] R_{17} と R_{18} 、 R_{19} と R_{20} 、 R_{17}' と R_{18}' 、 R_{19}' と R_{20}' が、各々縮合して炭化水素環または複素環構造を形成する場合の好ましいものとしては、以下の縮合環構造が挙げられる。

[0149] [化37]

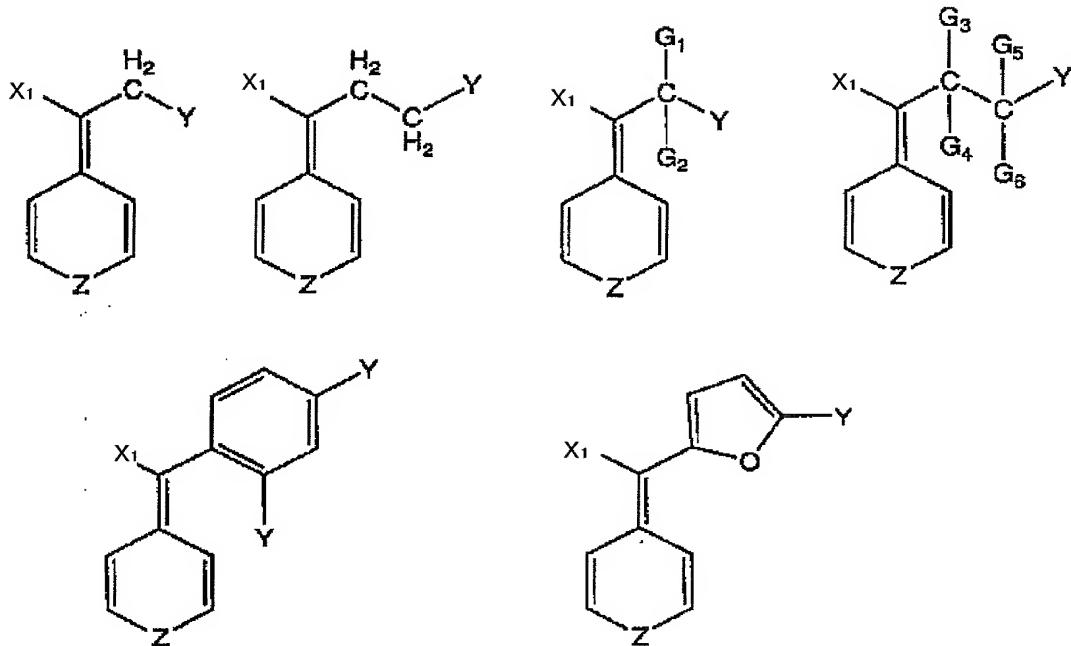


[0150] (上記縮合環構造において、 $D_{13} \sim D_{15}$ は、水素原子または置換されてもよいアルキル基、アシリル基のいずれかを表す。また芳香環は任意の置換基を有していてもよく、その置換基の数や位置も、本発明の要旨の範囲内であれば特に制限はない。)またこれらの縮合環は前述したような置換または未置換のアルキル基で置換されていてもよい。このアルキル基が有し得る置換基としては、例えば、後述する $R_{17} \sim R_{20}$ のアルキル鎖部分が有し得る置換基と同種のものが挙げられる。

[0151] 有機色素化合物Aの一般式(III)又は一般式(IV)において、 X_1 及び X_2 におけるYの電子吸引性基としては、一般にハメット則においてシグマ定数 σ (σ_m 及び σ_p 、特に σ_p)が正の値を持つものが挙げられる。これらの例としては、シアノ基、ニトロ基、ニトロソ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、ホルミル基、アシル基、カルボン酸エステル基、カルバモイル基、トリアルキルアミノ基、トリフルオロメチル基等のハロゲン置換アルキル基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、スルホニル基、スルファモイル基、スルフィニル基等が挙げられる。アシル基、カルボン酸エステル基、カルバモイル基、トリアルキルアミノ基、トリフルオロメチル基等のハロゲン置換アルキル基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、スルホニル基、スルファモイル基、スルフィニル基について、前述と同様なものが挙げられる。

[0152] 有機色素化合物Aの一般式(III)又は一般式(IV)において、Qの連結基は、直接結合(X_2 は-Yとなる。)、炭素数1~2のアルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基を表す。ここで、Yは、電子吸引性基であり、当該アルキレン基、当該アリーレン基、当該ヘテロアリーレン基は、Y以外に任意の置換基を有していてもよい。Qがアルキレン基の場合、炭素原子は水素原子以外に、後述する R_1 ~ R_{48} がアルキル鎖となる場合に有し得る置換基を有していても、そこから分岐したアルキル鎖を有してもよい。Qが6員環のアリーレン基、ヘテロアリーレン基を表す場合、電子吸引性基Yが結合部に対してオルト位かパラ位にあることが好ましく、5員環のヘテロアリーレン基である場合は、結合部と電子吸引性基が、2位と4位にあることが好ましい。またこれら連結基に結合するYは複数個でもよい。またYが結合している以外の箇所に置換基を有していてもよい。これらの連結基と電子吸引性基の好ましい結合を下記に例示する。

[0153] [化38]



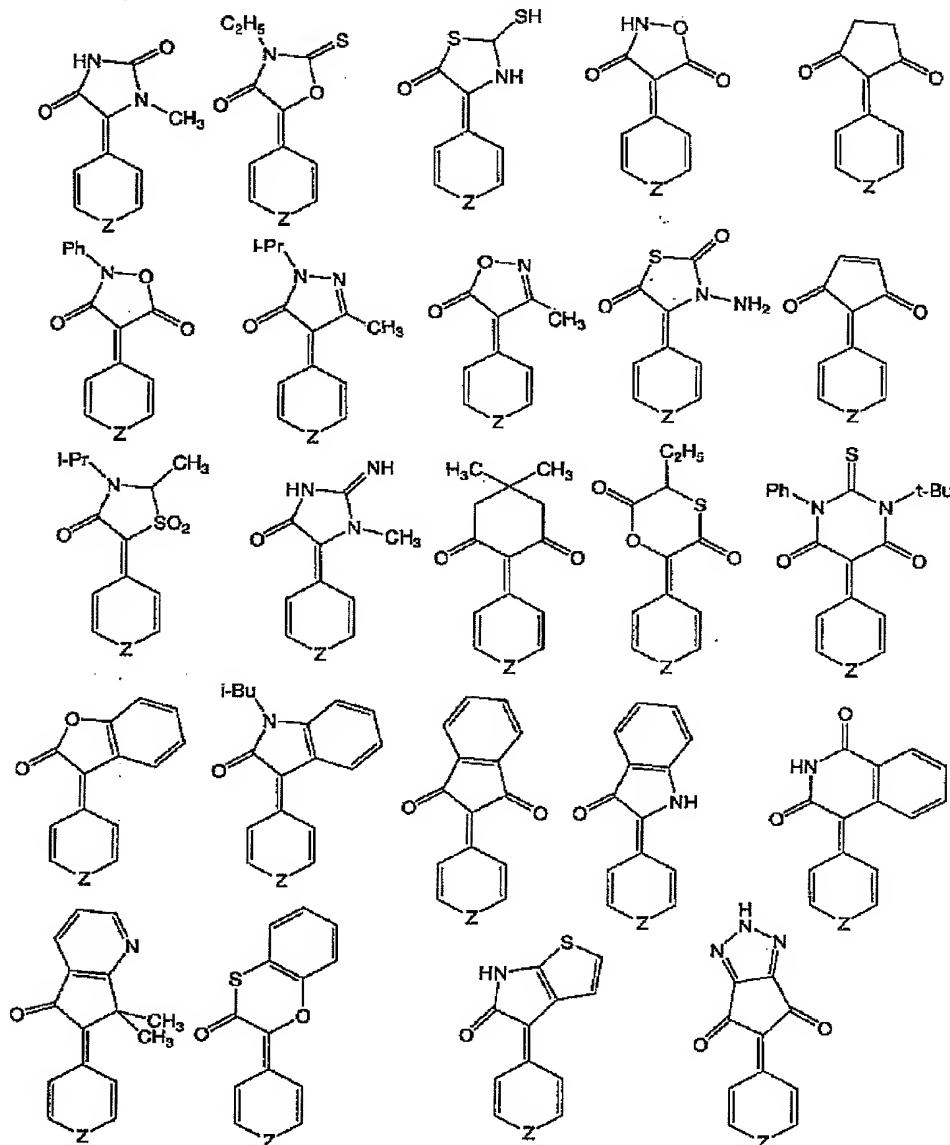
[0154] (上記の例示中、 $G_1 \sim G_6$ は、炭素数1～4の任意の置換基または置換されてもよいアルキル鎖を表し、 X_1 、 Y は電子吸引性基を示す。 X_1 としては、より好ましくは、シアノ基、ニトロ基、アシル基、カルボン酸エステル基、カルバモイル基、ハロゲン置換アルキル基、スルホニル基、スルファモイル基、スルフィニル基が挙げられる。また、 Y としては、より好ましくは、シアノ基、ニトロ基、アシル基、カルボン酸エステル基、カルバモイル基、ハロゲン置換アルキル基、スルホニル基、スルファモイル基、スルフィニル基が挙げられる。さらに、 Q の連続基としてより好ましくは、アリーレン基、ヘテロアリレン基が挙げられる。)

[0155] 有機色素化合物Aの一般式(III)又は一般式(IV)において、環Cは、 $>C=O$ と共に炭素環式ケトン構造または複素環式ケトン構造を表す。炭素環式ケトン、複素環式ケトンとは、不飽和または芳香環系の環内の $-CH_2-$ や $=CH-$ が、 $>C=O$ に置き換わったものである。また点線で示した環Cの環構造部にも、複数の $>C=O$ 、 $>C=S$ や $>C=NH$ 等を有してもよい。環Cが形成する炭素環式ケトン構造や複素環式ケトン構造は、飽和でも不飽和でもよく、環の員数も特に問わない。また複素環においてはヘテロ原子の数も特に問わない。また環内の炭化水素基部や環を構成する一

NH-の水素原子は、任意の置換基で置換されていてもよい。置換基としては、特にアルキル基やアリール基が好ましい。

[0156] これらの炭素環式ケトン構造や複素環式ケトン構造は、環の一部に更なる環が縮合して、縮合環構造を形成してもよい。環式ケトン構造に縮合する環構造は、炭化水素環、複素環を問わないが、好ましくは、ベンゼン環または5-6員環の複素芳香環である。以下に、環式ケトンが示す構造を例示する。

[0157] [化39]



[0158] 環Cが形成する炭素環式ケトン構造と複素環式ケトン構造の好ましい例としては、5

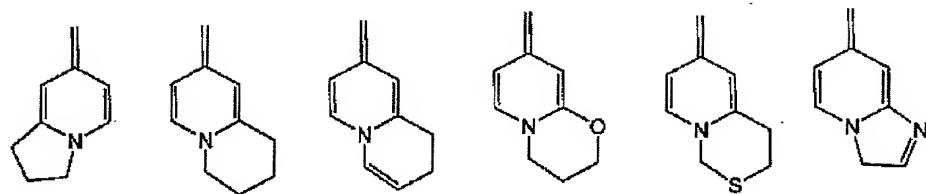
～6員環の飽和炭化水素環、5～6員環の飽和または不飽和の複素環のものである。
。

[0159] 有機色素化合物Aの一般式(III)又は一般式(IV)において、Zの $-NR_{21}$ の、 R_{21} における炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ヘプチル基等の炭素数1～18の直鎖または分岐のアルキル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等の炭素数3～18の環状アルキル基、ビニル基、プロペニル基、ヘキセニル基等の炭素数2～18の直鎖または分岐のアルケニル基、シクロペニル基、シクロヘキセニル基等の炭素数3～18の環状アルケニル基、ベンジル基、フェニル基等の炭素数7～20のアラルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基等の炭素数6～18アリール基を表す。これらの基のアルキル鎖部分及びアリール基部分は後述する R_1 ～ R_{48} がアルキル鎖となる場合に有し得る置換基で更に置換されていてもよい。

[0160] R_{21} で表される複素環基としては、4-ピペリジル基、モルホリノ基、2-モルホリニル基、ピペラジル基等の飽和複素環でも、2-フリル基、2-ピリジル基、2-チアゾリル基、2-キノリル基等の芳香族複素環でもよい。これらは複数のヘテロ原子を含んでいても、さらに置換基を有していてもよく、また結合位置も問わない。複素環として好ましい構造のものは、5～6員環の飽和複素環、5～6員環の単環及びその2縮合環の芳香族複素環である。これらの基は後述する R_1 ～ R_{48} がアルキル鎖となる場合に有し得る置換基で更に置換されていてもよい。

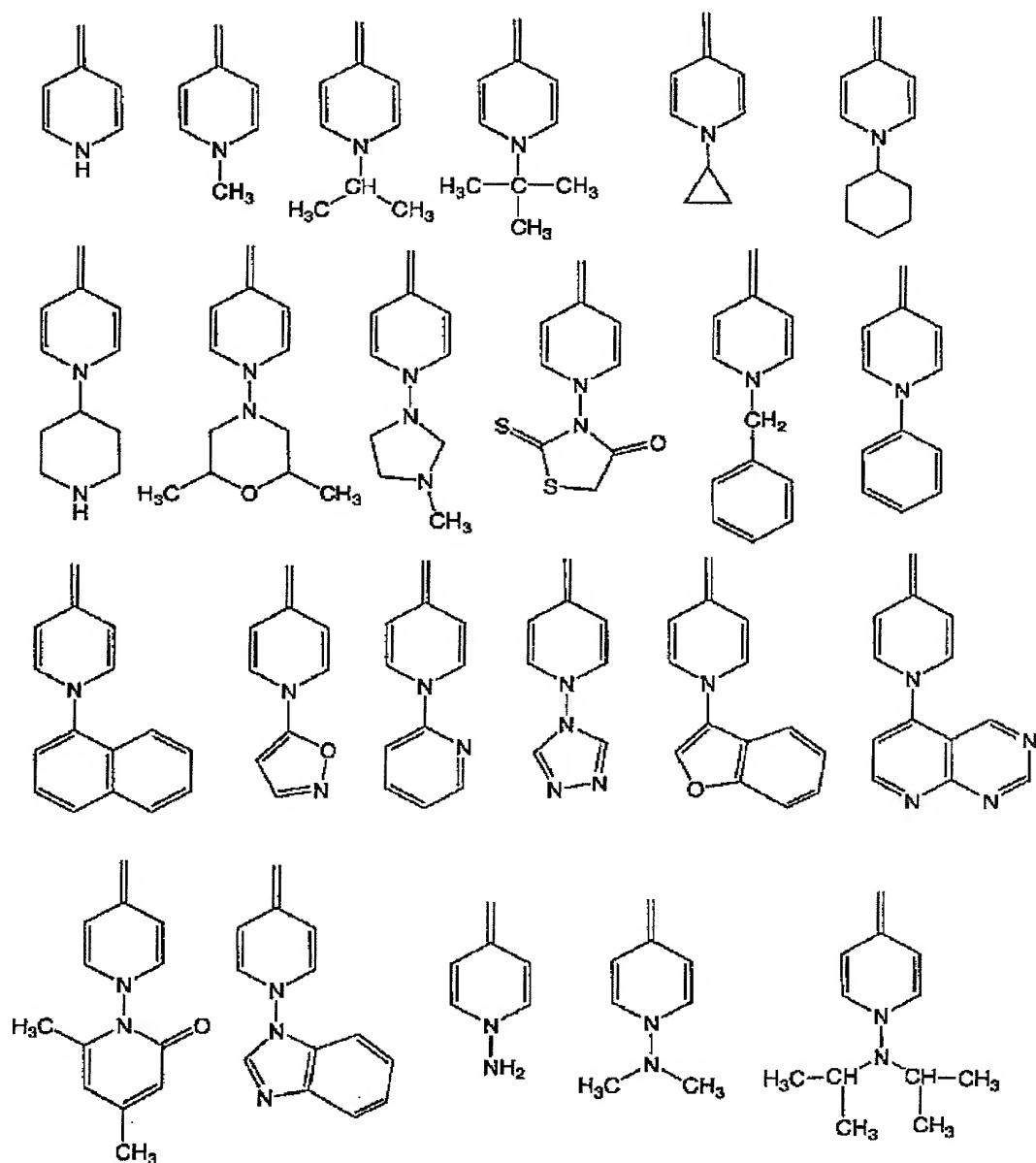
[0161] R_{21} が置換されてもよい炭化水素基としてアルキル鎖を有する場合、 R_{18} または R_{20} 、 R_{18}' または R_{20}' と結合して、飽和または不飽和の炭化水素環や、飽和または不飽和の複素環構造を形成してもよい。環状構造の員数は特に制限されないが、炭化水素環、複素環共に好ましいのは5～6員環である。これらの好ましい縮合環構造を下記に示す。

[0162] [化40]

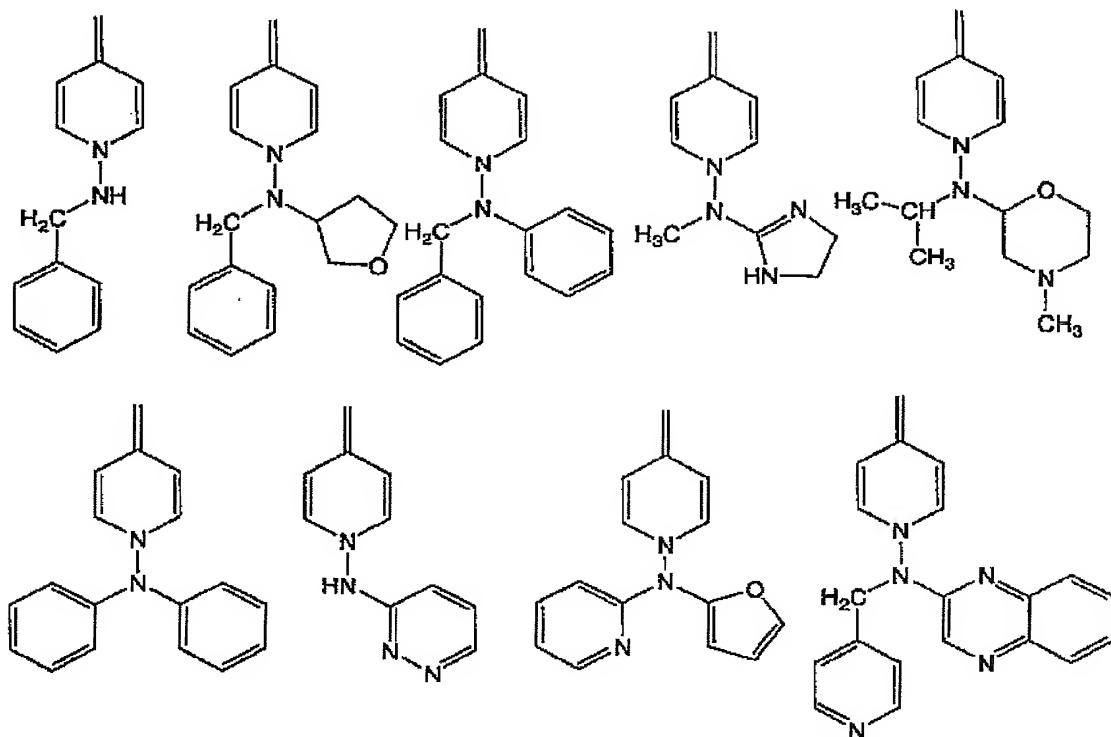


[0163] $-\text{NR}_{22}\text{R}_{23}$ の R_{22} 、 R_{23} は、 R_{21} として例示した炭化水素基および複素環基と同様の基が挙げられる。 $-\text{COR}_{24}$ の R_{24} は、 R_{21} と同様の炭化水素基、複素環基と同様な基が挙げられる。 $-\text{COR}_{25}$ の R_{25} は、炭化水素基、複素環基のいずれかを表し、 R_{21} と同様に、炭化水素基、複素環基と同様な基が挙げられる。以下に、好ましい $-\text{NR}_{21}$ の例を挙げる。

[0164] [化41]

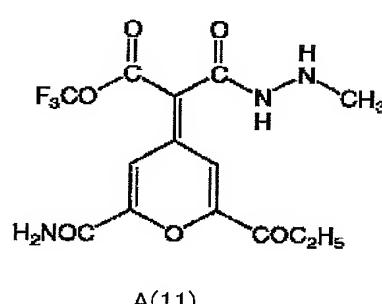
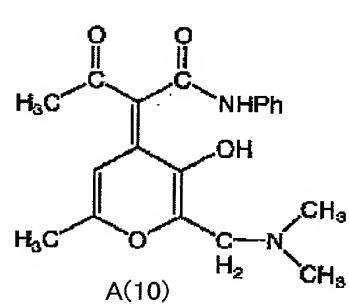
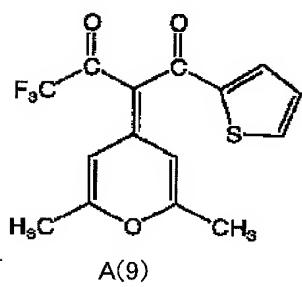
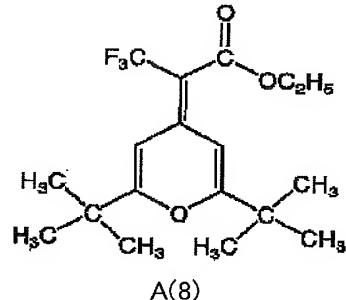
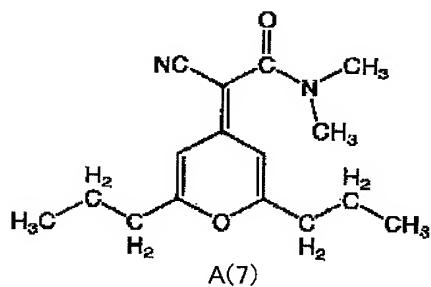
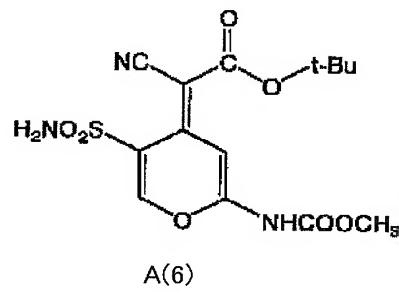
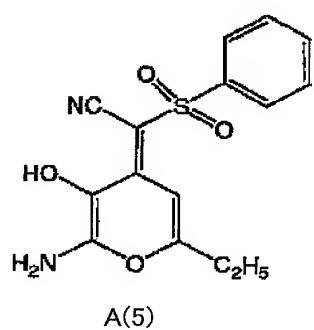
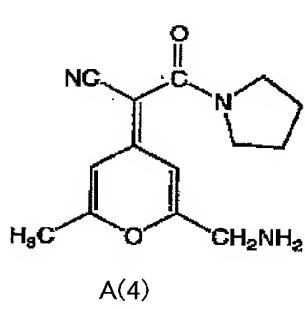
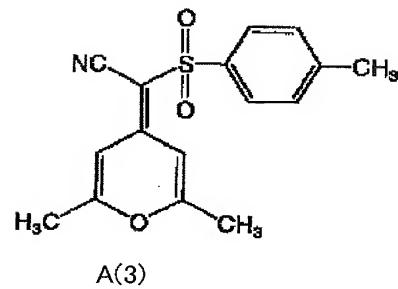
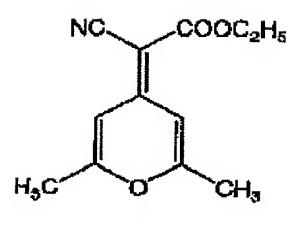
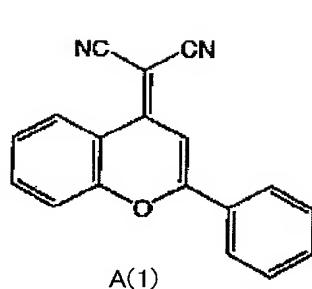


[0165] [化42]

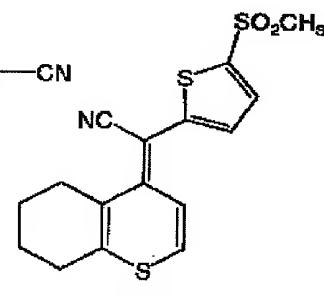
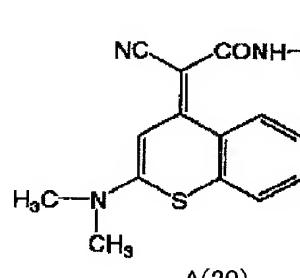
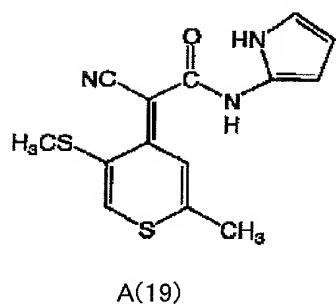
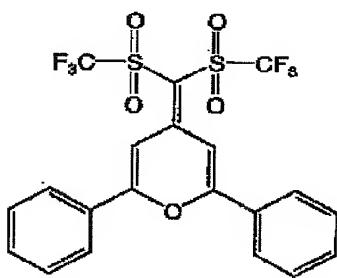
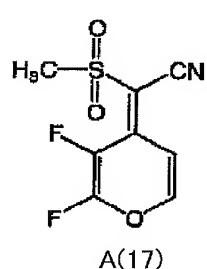
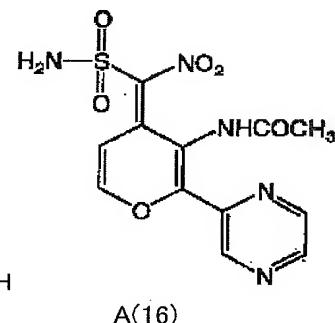
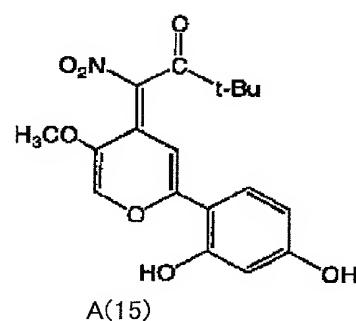
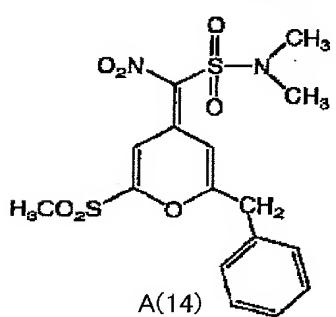
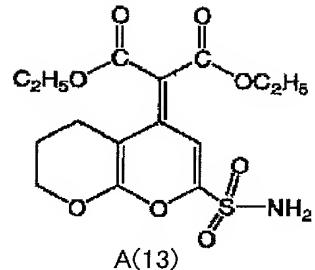
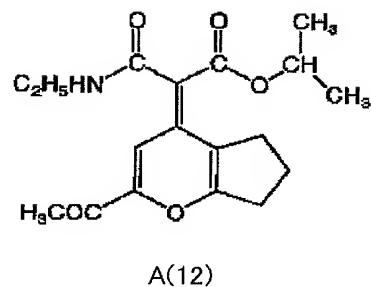


[0166] 有機色素化合物Aの一般式(III)又は一般式(IV)で表される化合物の好ましい例として下記のもの(A(1)～A(103))が挙げられる。なお、Etはエチル基を、Buはブチル基を、Phはフェニル基を表す。

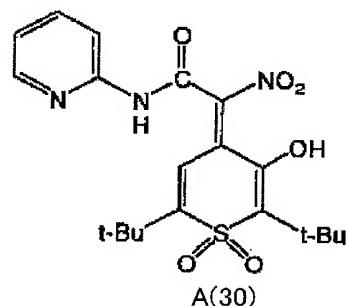
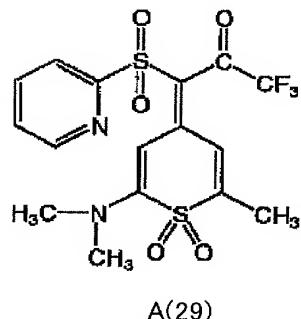
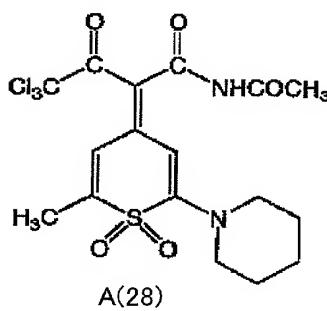
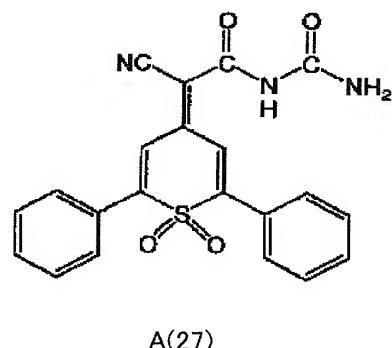
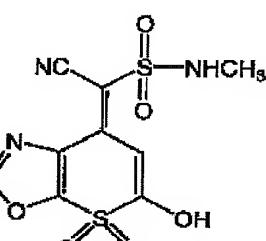
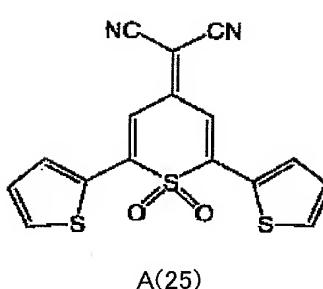
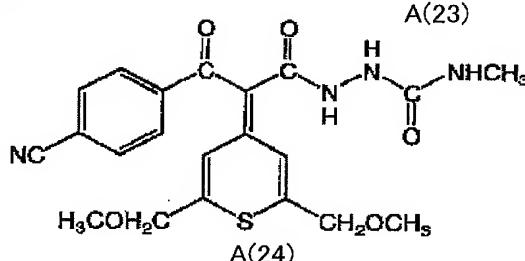
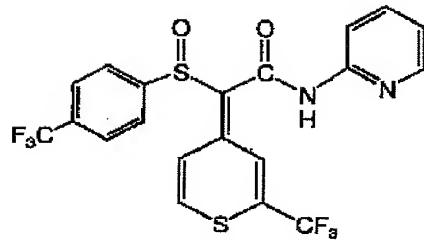
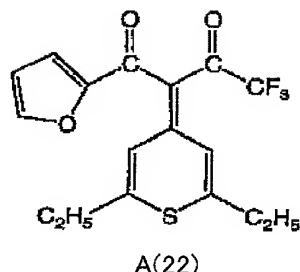
[0167] [化43]



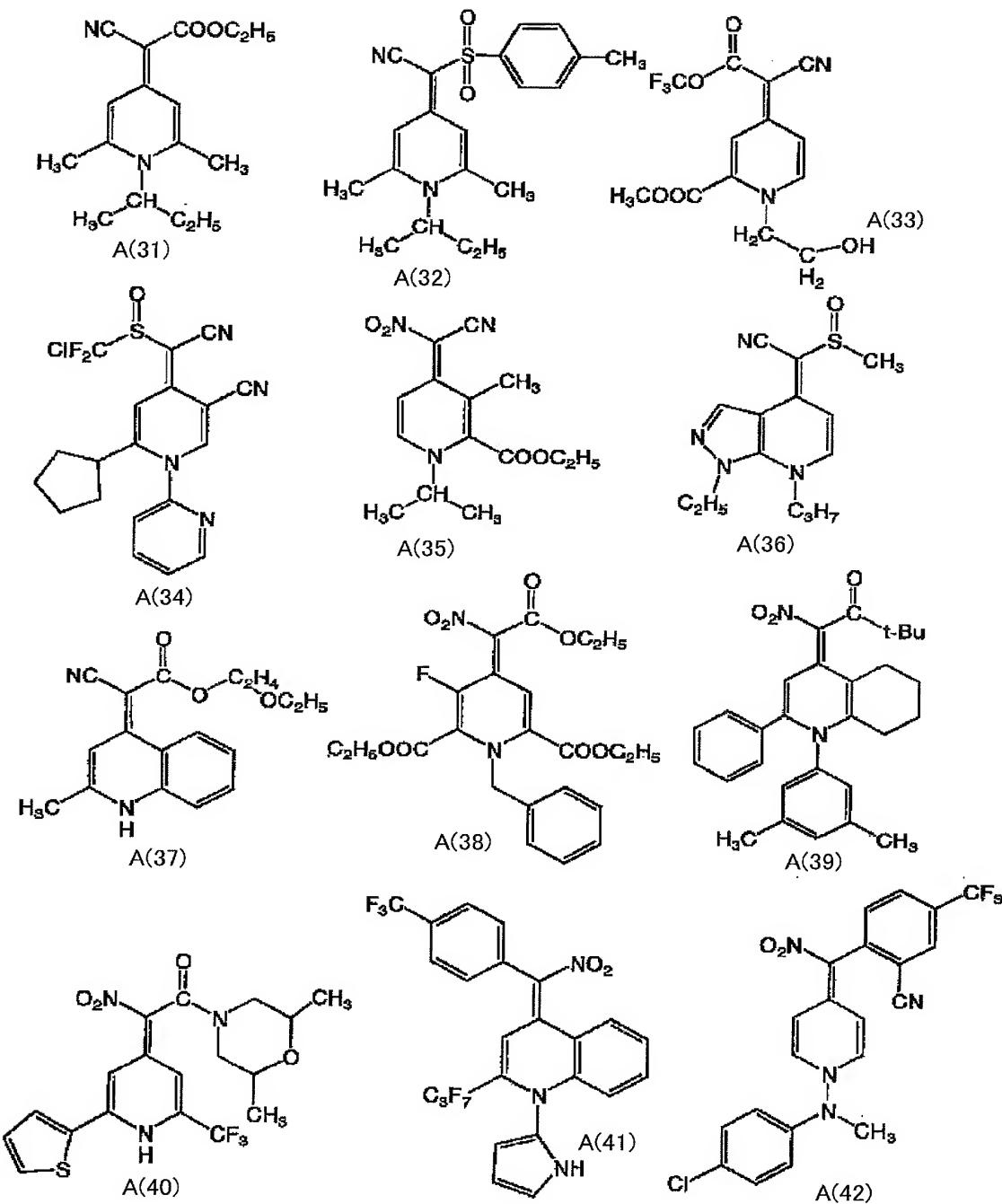
[0168] [化44]



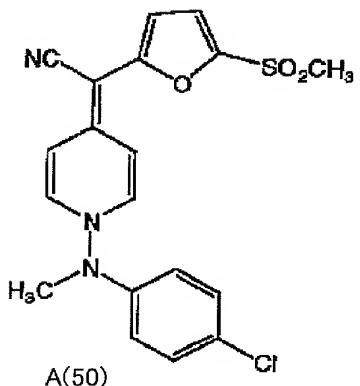
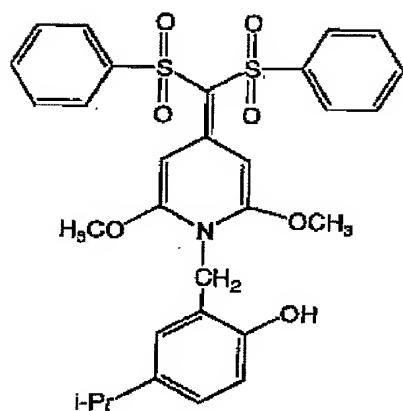
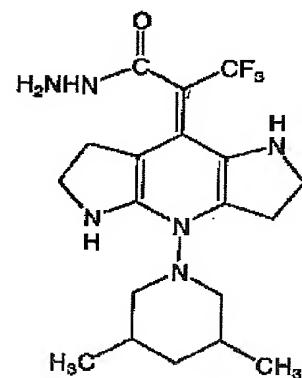
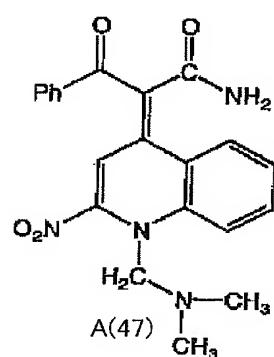
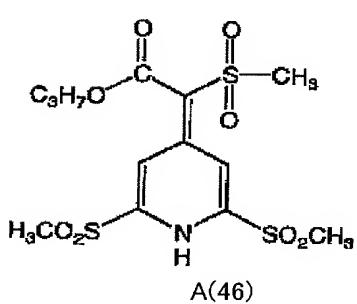
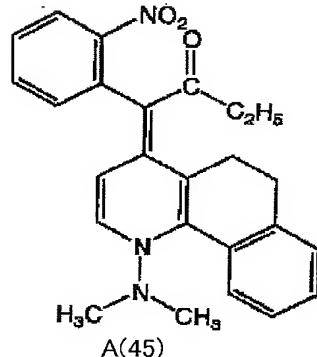
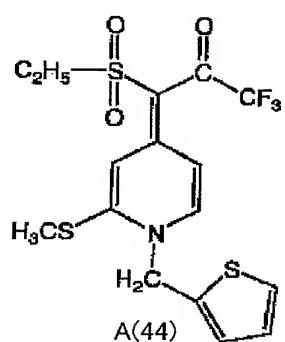
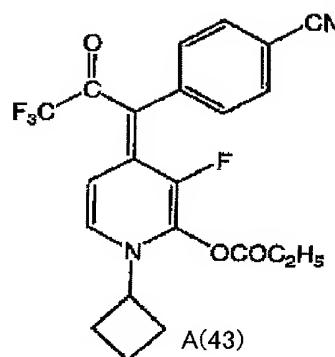
[0169] [化45]



[0170] [化46]

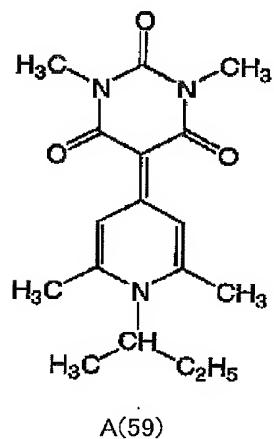
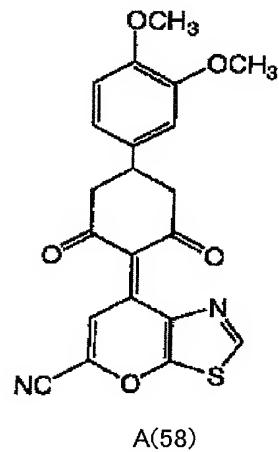
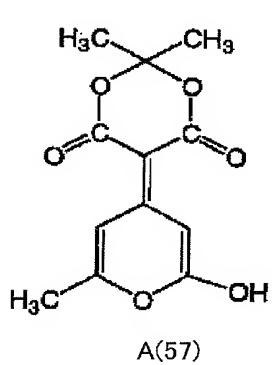
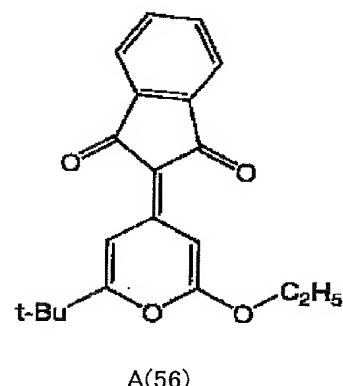
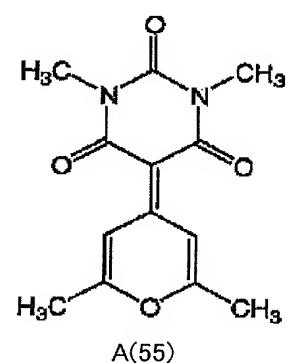
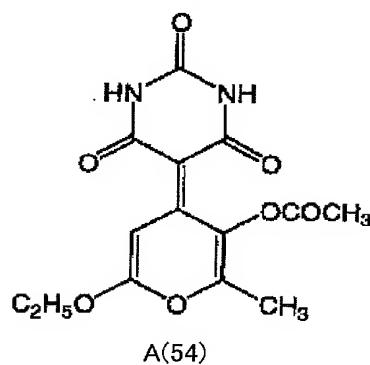
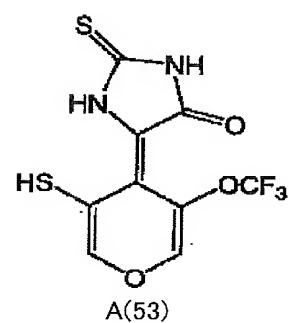
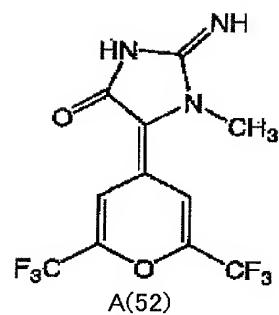
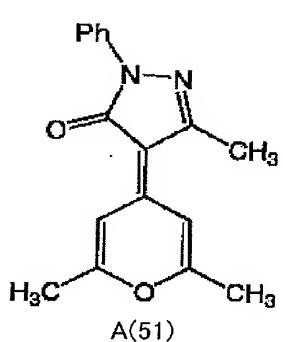


[0171] [化47]

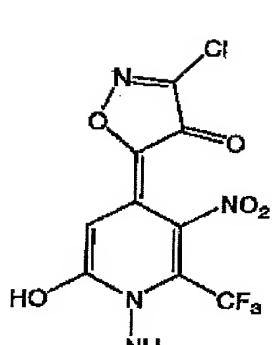


A(49)

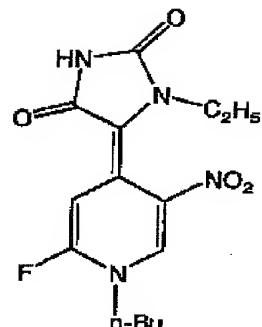
[0172] [化48]



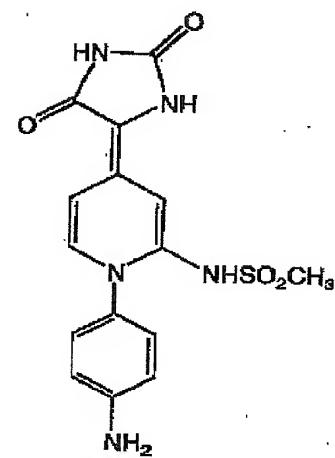
[0173] [化49]



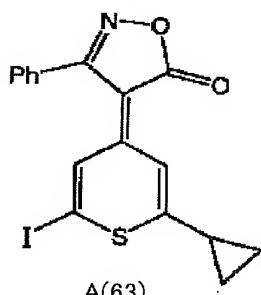
A(60)



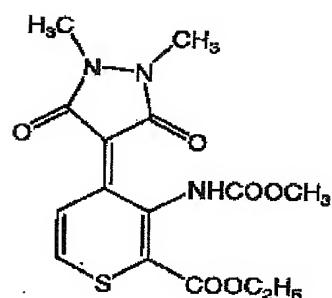
A(61)



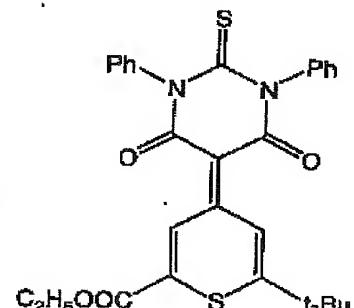
A(62)



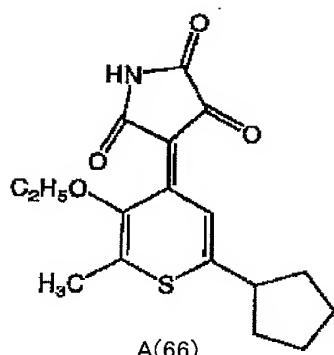
A(63)



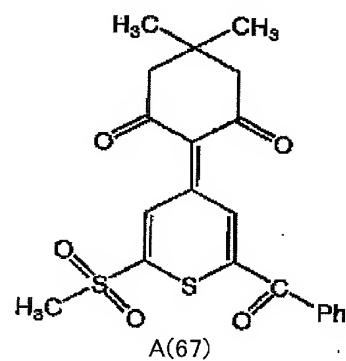
A(64)



A(65)

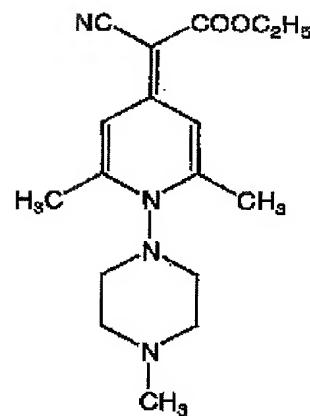
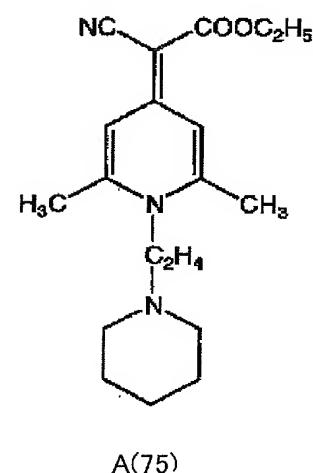
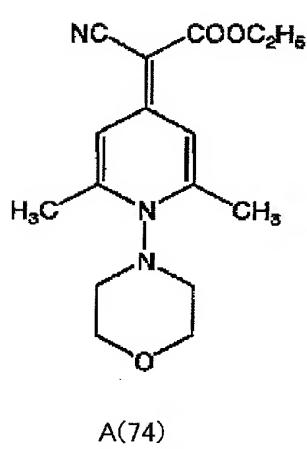
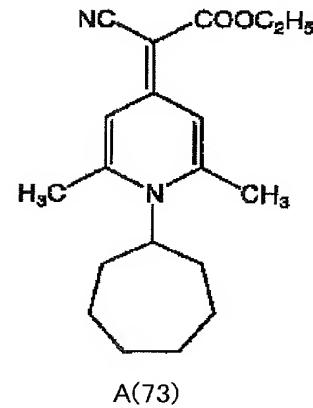
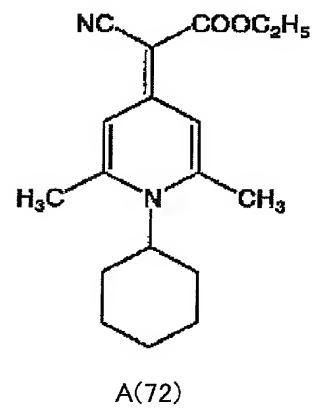
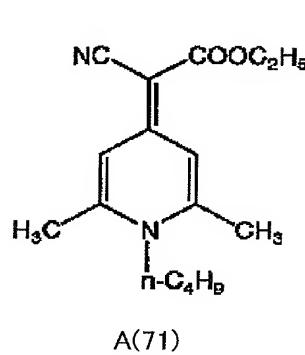
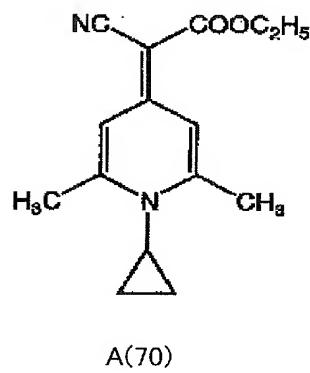
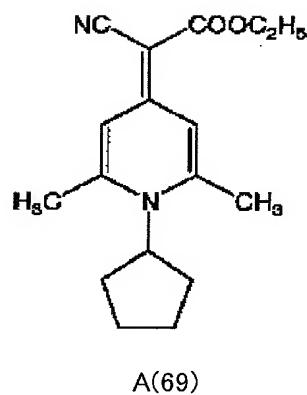
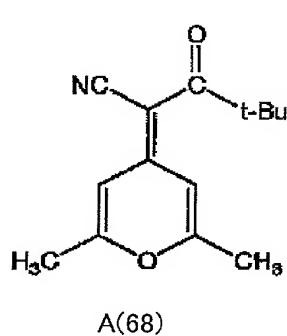


A(66)

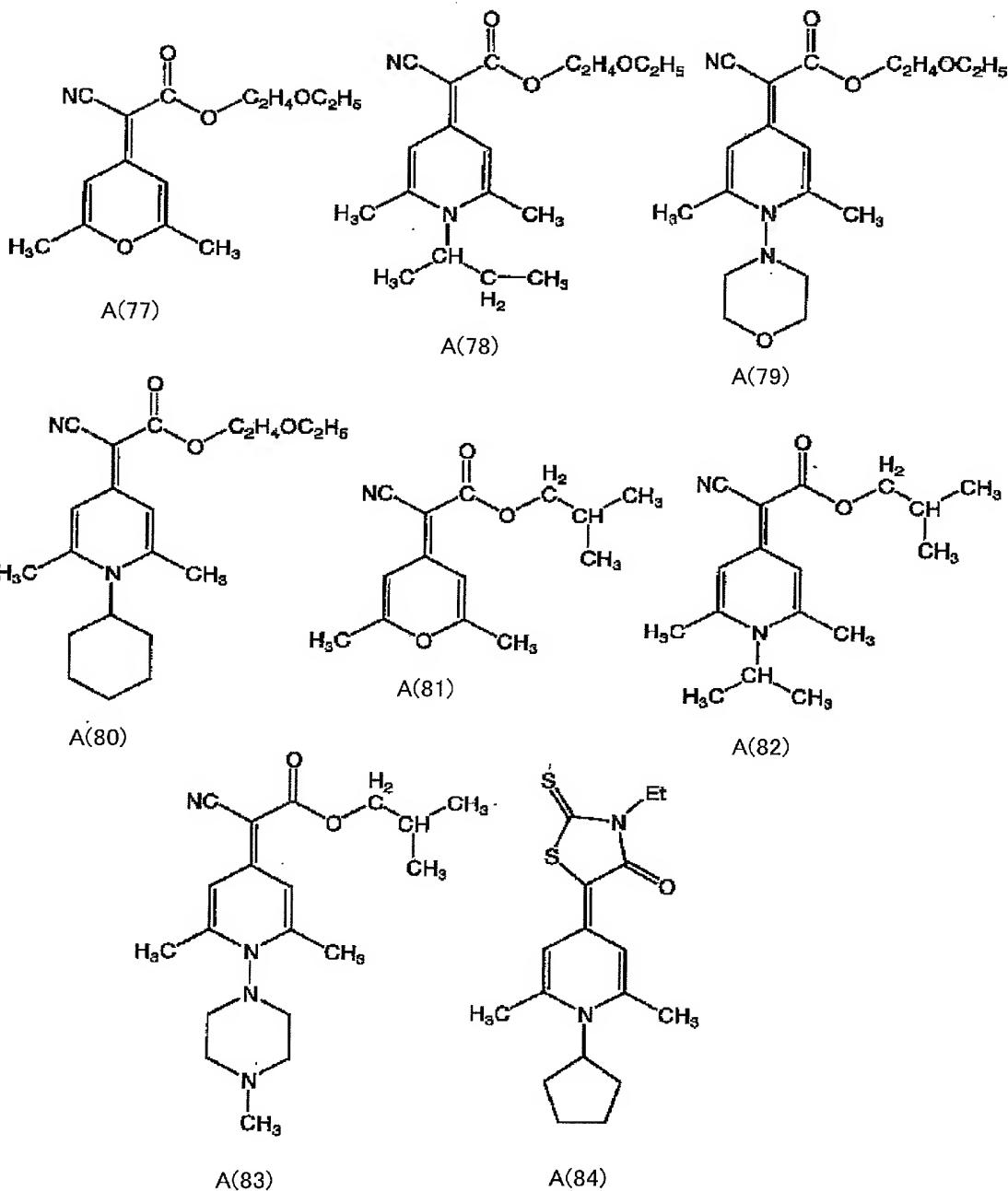


A(67)

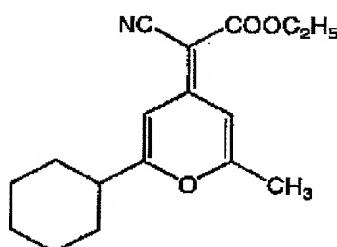
[0174] [化50]



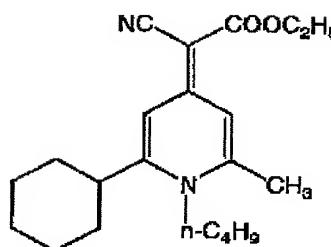
[0175] [化51]



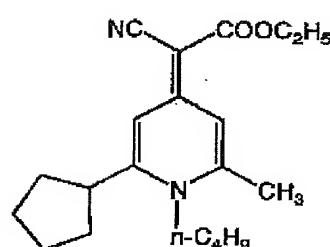
[0176] [化52]



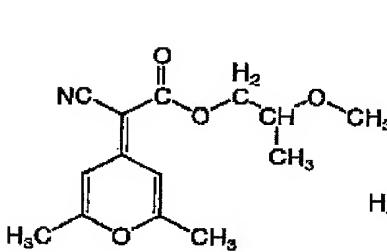
A(85)



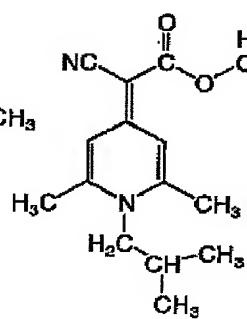
A(86)



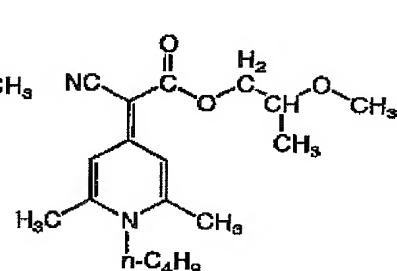
A(87)



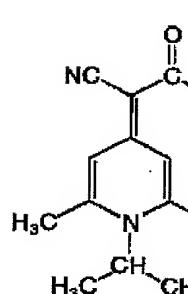
A(88)



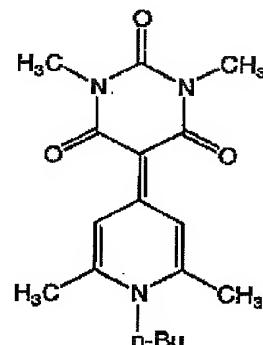
A(89)



A(90)

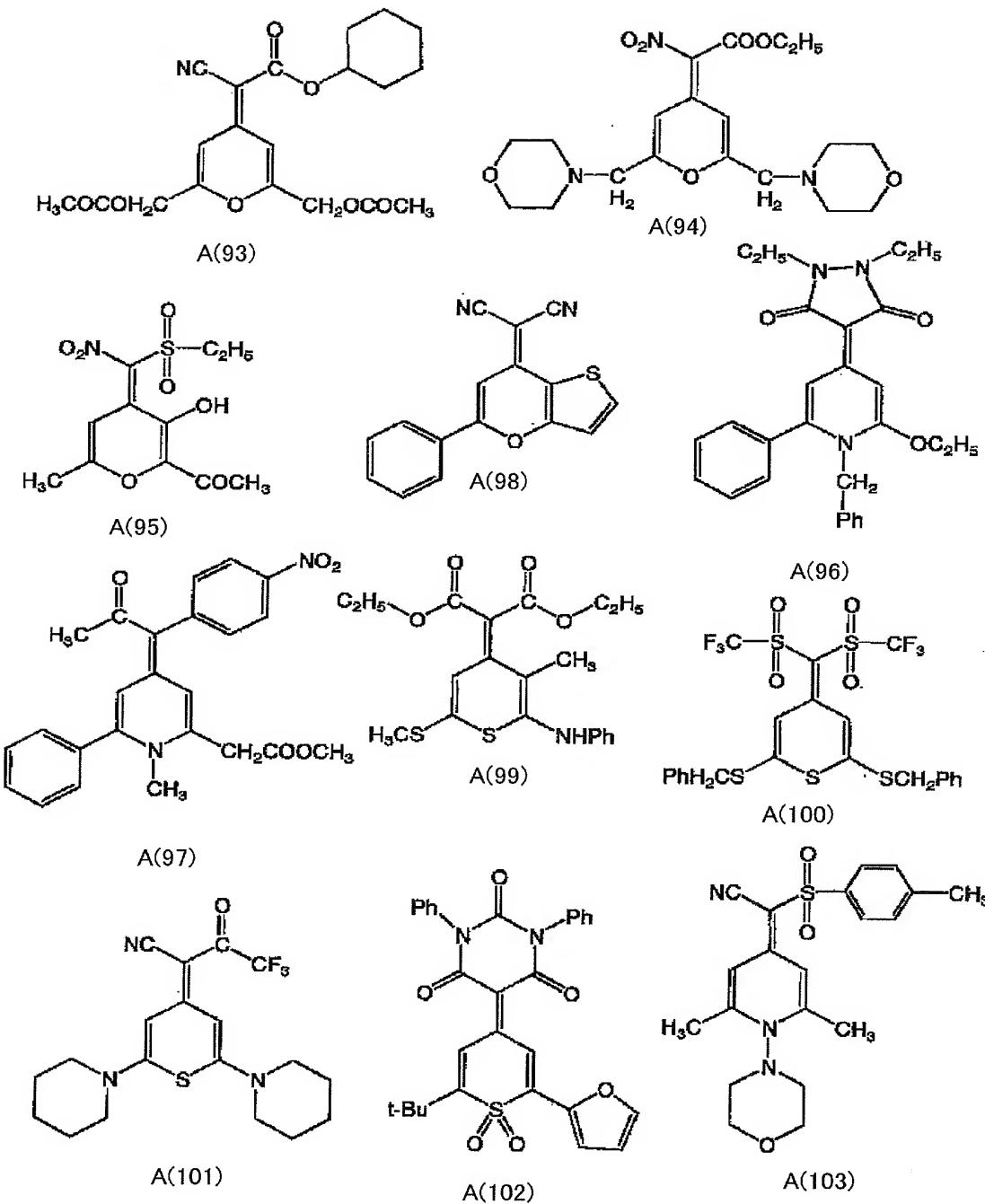


A(91)



A(92)

[0177] [化53]



[0178] 次に、本実施の形態が適用される光記録材料における有機色素化合物Aとしては、前述した一般式(V)に示す化合物を使用することが好ましい。

一般式(V)において、Xは酸素原子、硫黄原子または-N-R₃₃を表す。R₂₆、R₂₇、

R_{28} 、 R_{29} 、 R_{30} はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の直鎖又は分岐のアルケニル基、炭素数7～18のアラルキル基、炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルコキシ基、炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルキルチオ基、炭素数6～18のアリール基、飽和または不飽和の複素環基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、ヒドロキシ基、ホルミル基、 $-COR_{34}$ で表されるアシル基、 $-NR_{35}R_{36}$ で表されるアミノ基、 $-NHCOR_{37}$ で表されるアシルアミノ基、 $-NHCOOR_{38}$ で表されるカーバメート基、 $-COOR_{39}$ で表されるカルボン酸エステル基、 $-OCOR_{40}$ で表されるアシルオキシ基、 $-CONR_{41}R_{42}$ で表されるカルバモイル基、 $-SO_2R_{43}$ で表されるスルホニル基、 $-SOR_{44}$ で表されるスルフィニル基、 $-SO_2NR_{45}R_{46}$ で表されるスルファモイル基、 $-NHSO_2R_{47}$ で表されるスルホニアミド基を表す。

[0179] R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} は、それぞれ独立して、水素原子、直鎖または分岐のアルキル基、環状アルキル基、アラルキル基、直鎖または分岐のアルケニル基、アシル基を表す。また $R_{26} \sim R_{33}$ のうち隣接する2つが結合して飽和炭化水素環または飽和複素環を形成していくてもよい(但し、 R_{34} 、 R_{37} 、 R_{38} 、 R_{39} 、 R_{40} 、 R_{43} 、 R_{44} 、 R_{47} 、 R_{48} は、それぞれ独立に、炭化水素基、または複素環基を表し、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{45} 、 R_{46} は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、複素環基のいずれかを表す。)

[0180] 上記基の中でも、 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{28} 、 R_{29} 、 R_{30} として好ましくは、水素原子または炭素数1～8の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素数3～8の環状アルキル基、炭素数7～12のアラルキル基、炭素数1～8の直鎖又は分岐のアルコキシ基、炭素数1～8の直鎖又は分岐のアルキルチオ基、炭素数6～12のアリール基、飽和または不飽和の單環または2縮合環の複素環基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、ヒドロキシ基、ホルミル基、 $-COR_{34}$ で表されるアシル基、 $-NR_{35}R_{36}$ で表されるアミノ基、 $-NHCOR_{37}$ で表されるアシルアミノ基、 $-NHCOOR_{38}$ で表されるカーバメート基、 $-COOR_{39}$ で表されるカルボン酸エステル基、 $-OCOR_{40}$ で表されるアシルオキシ基、 $-CONR_{41}R_{42}$ で表されるカルバモイル基、 $-NHSO_2R_{48}$ で表されるスルホニアミド基である。

[0181] これらの置換基は、塗布溶媒に対する溶解性を上げる効果(特にアルキル基部分

を持つもの)や、最大吸収波長(λ_{max})をより長波長にシフトさせることができる(特に、アリール基、不飽和複素環、ハロゲン化アルキル基やシアノ基などの電子吸引性基)点で有用であり、特にこれらをR₂₆、R₂₇に持つものが好ましい。

[0182] R₃₁、R₃₂、R₃₃は、それぞれ独立に、水素原子、置換されてもよい直鎖または分岐のアルキル基、置換されてもよい環状アルキル基、置換されてもよいアラルキル基、置換されてもよい直鎖または分岐のアルケニル基、アシル基を表す。

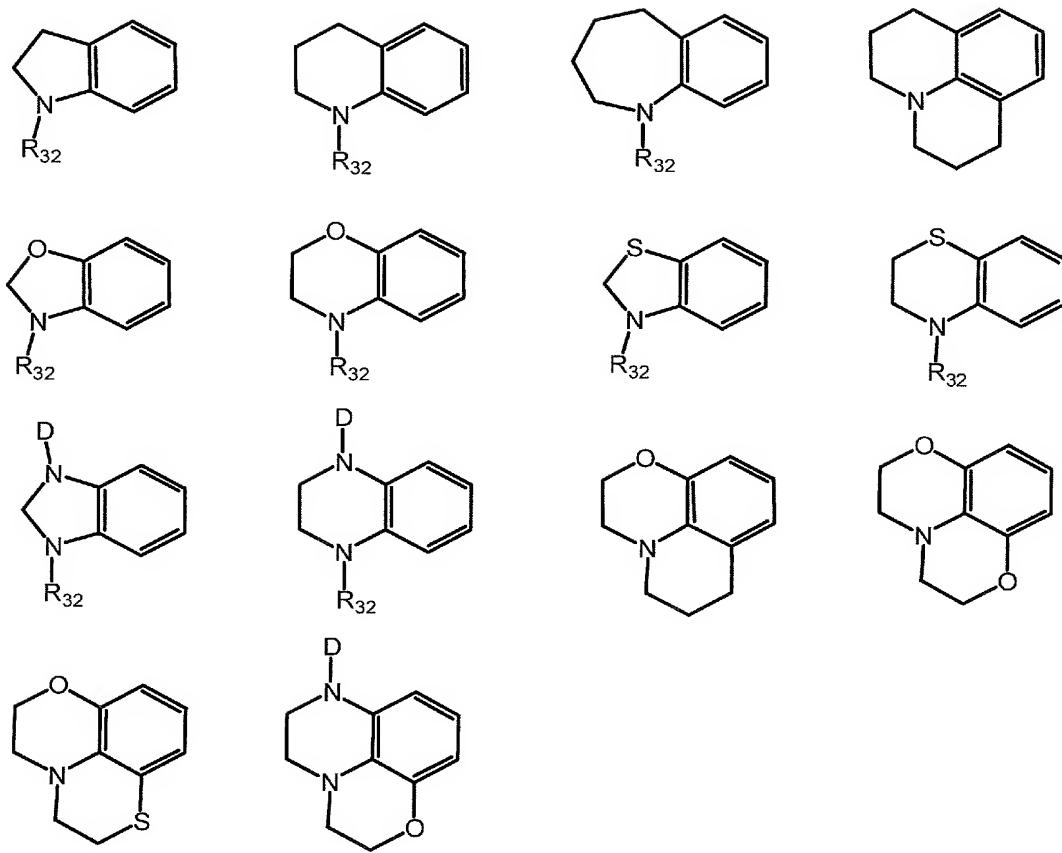
R₃₁、R₃₂、R₃₃として好ましくは、水素原子、炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数7～18のアラルキル基である。

[0183] 特にR₃₁、R₃₂においては、アミノ基の電子供与性を増す事により最大吸収波長(λ_{max})が長波長側にシフトするので、青色レーザに対する吸収をより持たせることができる。このため、R₃₁、R₃₂は、無置換の直鎖または分岐のアルキル基、環状アルキル基であることが特に好ましい。しかし、炭素数が多すぎても波長的にはそれほど効果が見られず逆に吸収強度が下がる、生成物が固形化しないなどの問題も考えられるので、R₃₁、R₃₂の炭素数は1から8程度が好ましい。

[0184] また、R₂₆～R₃₃のうち隣接する2つが結合して飽和炭化水素環を形成していくよく、また、R₂₆～R₃₀それが独立に酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を表し、その先で縮合した飽和複素環を形成してもよい。

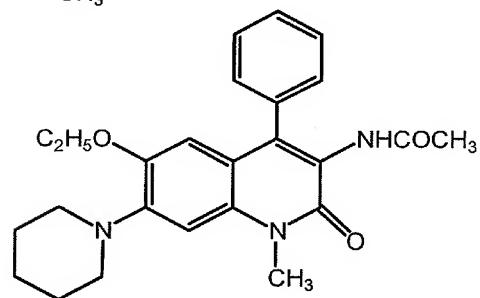
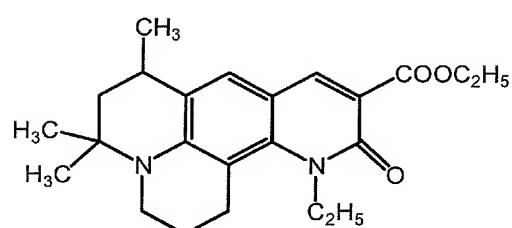
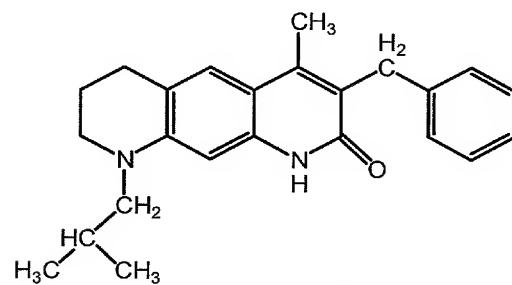
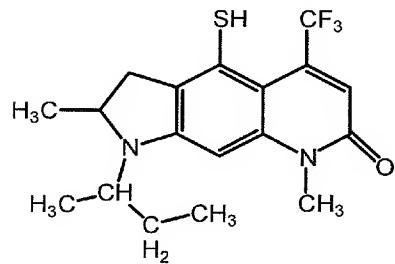
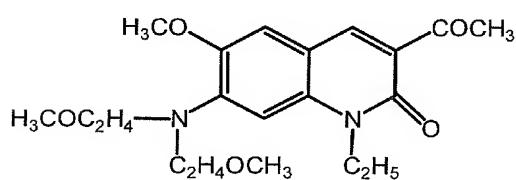
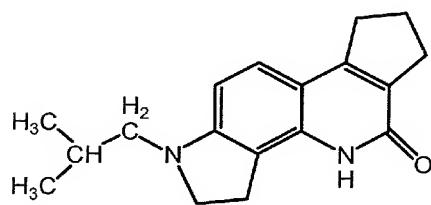
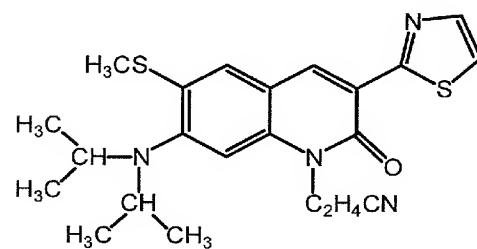
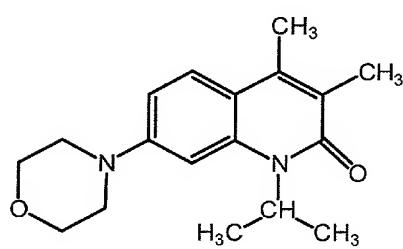
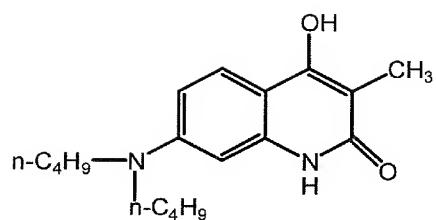
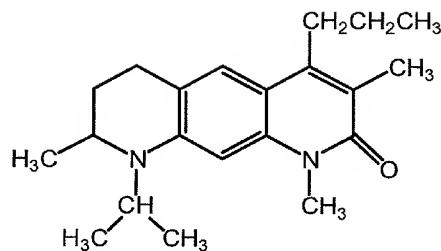
上記縮合環構造として好ましいのは、R₂₉とR₃₁またはR₃₀とR₃₂が縮合した5～7員環構造である。アミノ基構造をもつR₃₁、R₃₂は隣接置換基と縮合構造をとることにより、より λ_{max} を長波長にシフトさせることができ、なおかつ溶解性の向上も期待できることから好ましい。更にこれらが結合して形成される環には、さらに置換基を有してもよい。環構造の具体例としは、以下に示される構造が挙げられる。

[0185] [化54]

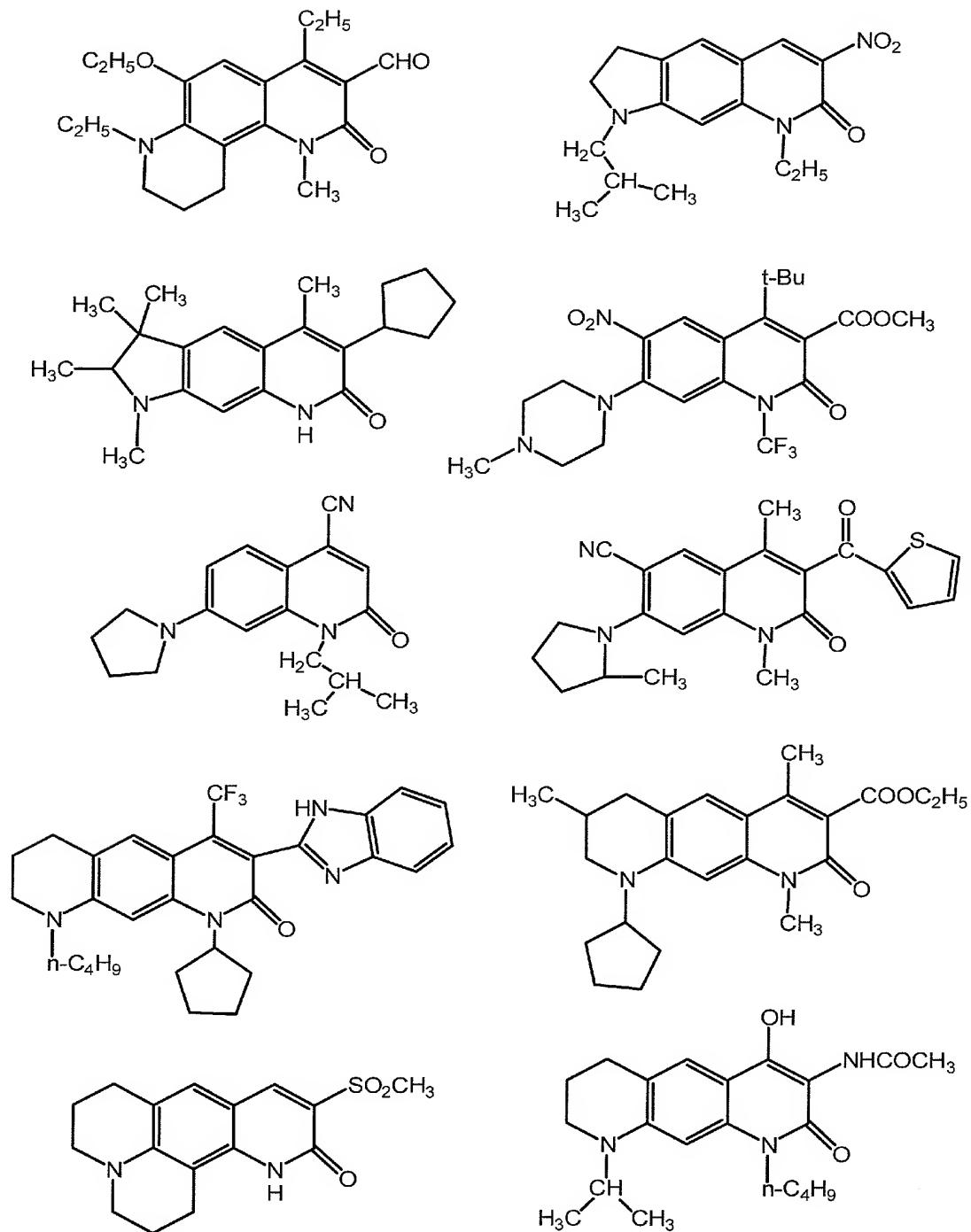
[0186] ここでDはR₃₁、R₃₂と同様の置換基を表す。

[0187] 一般式(V)で示される化合物の好ましい具体例を以下に示す。

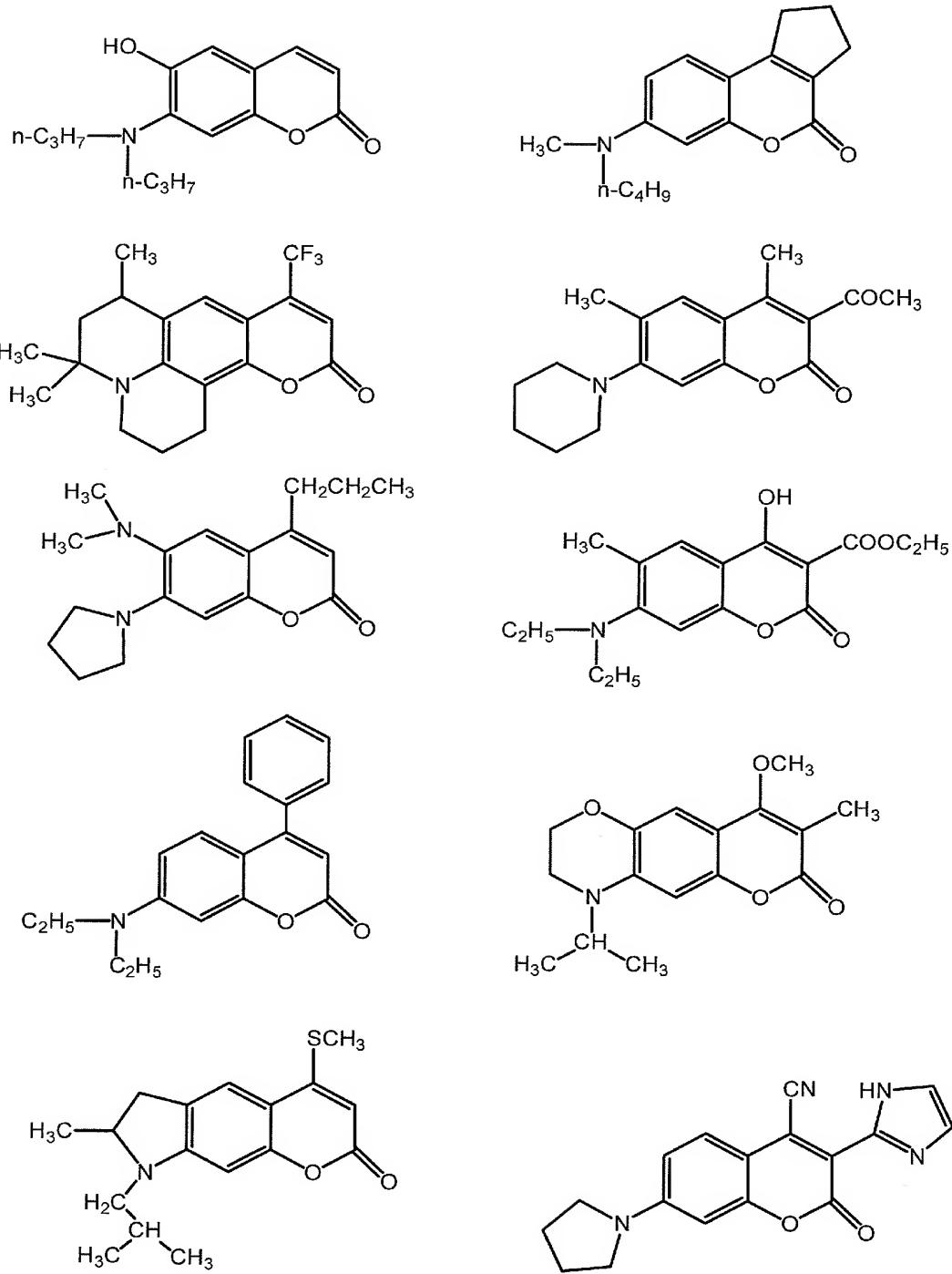
[0188] [化55]



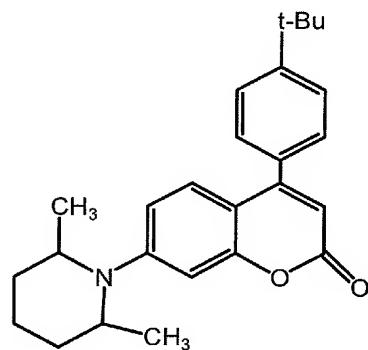
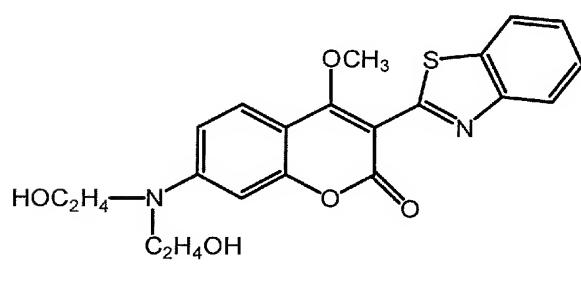
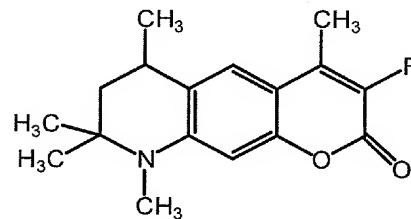
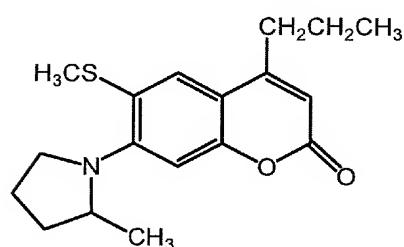
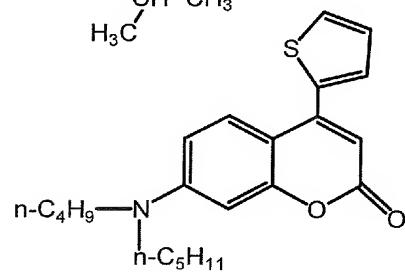
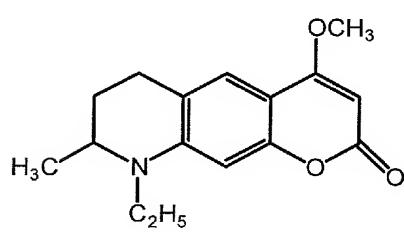
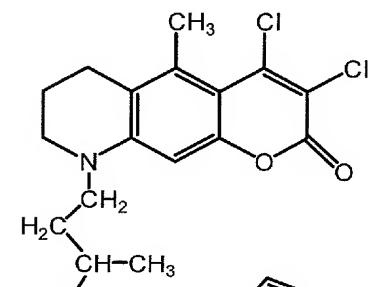
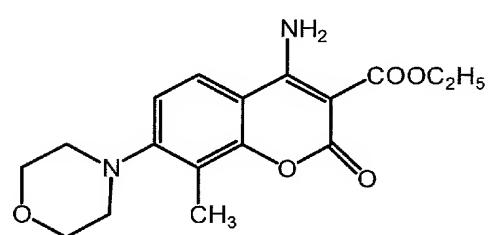
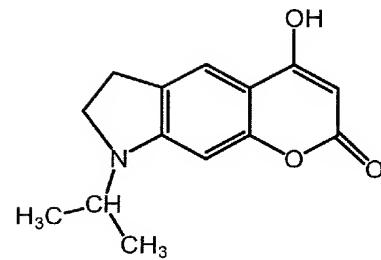
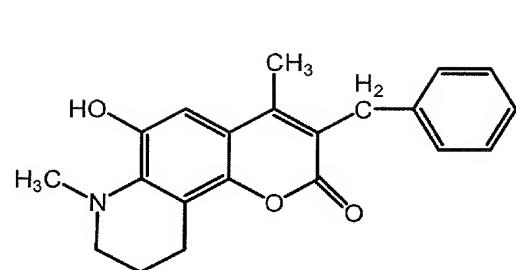
[0189] [化56]



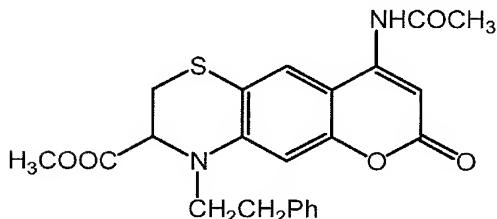
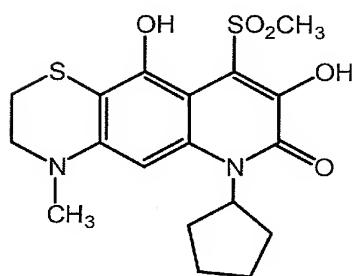
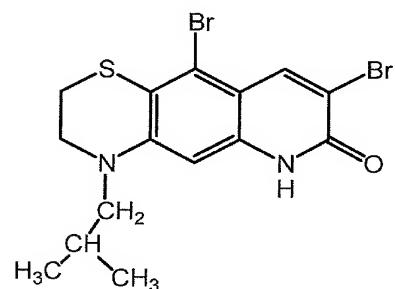
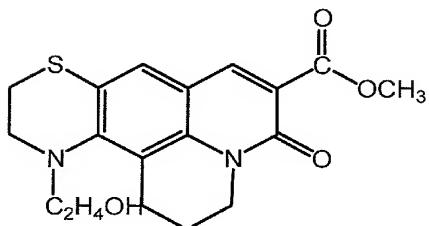
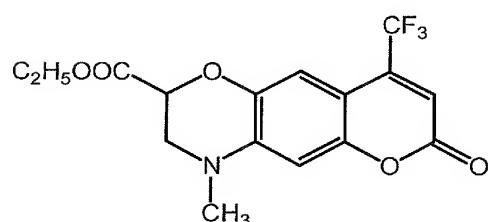
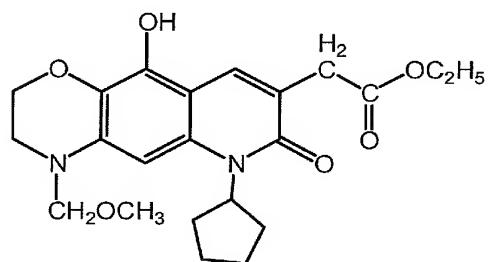
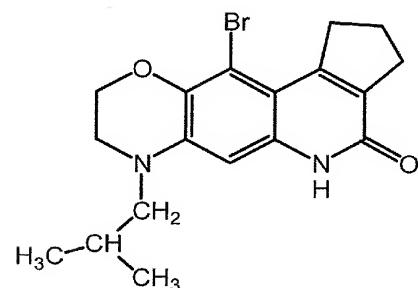
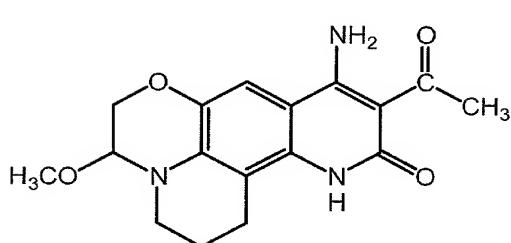
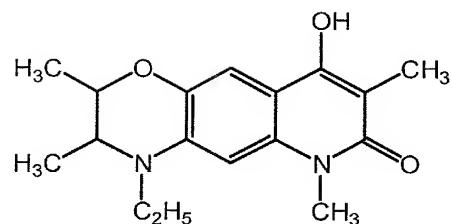
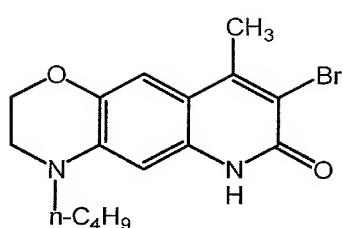
[0190] [化57]



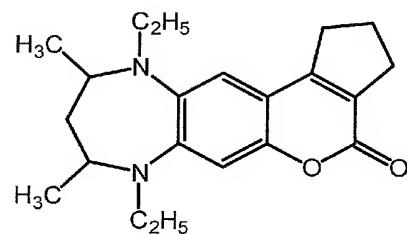
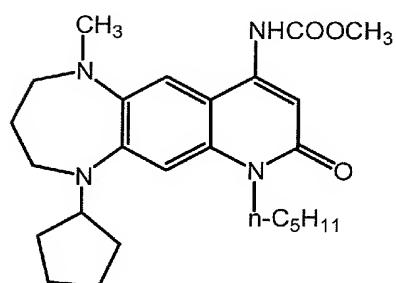
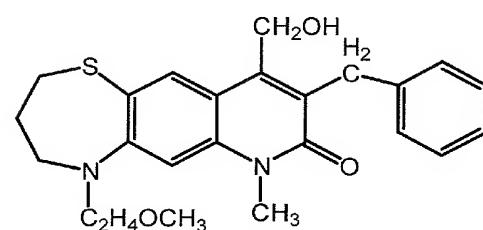
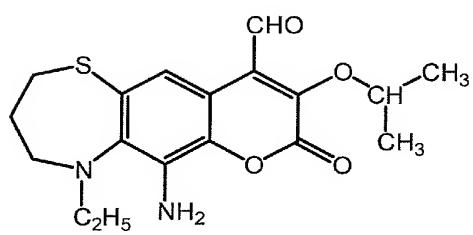
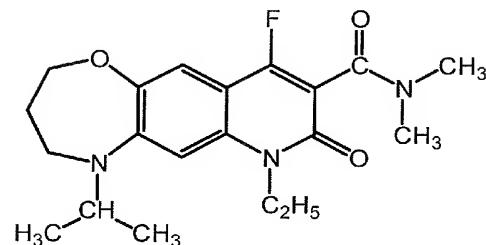
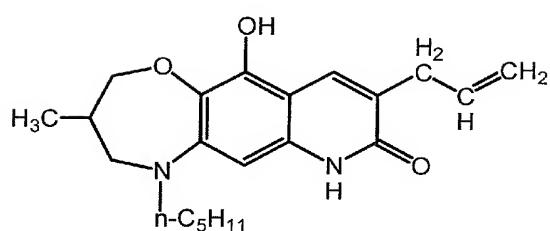
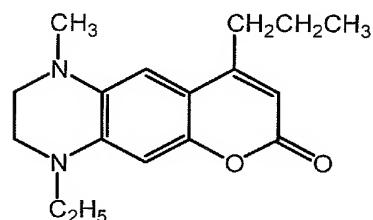
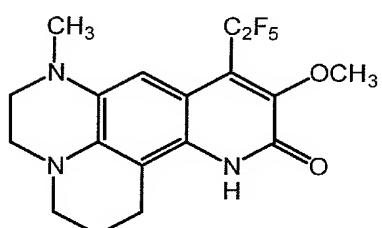
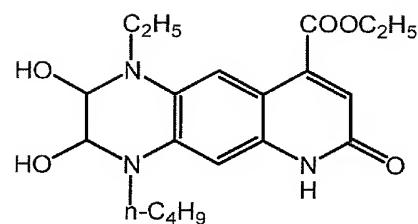
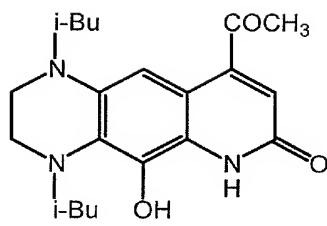
[0191] [化58]



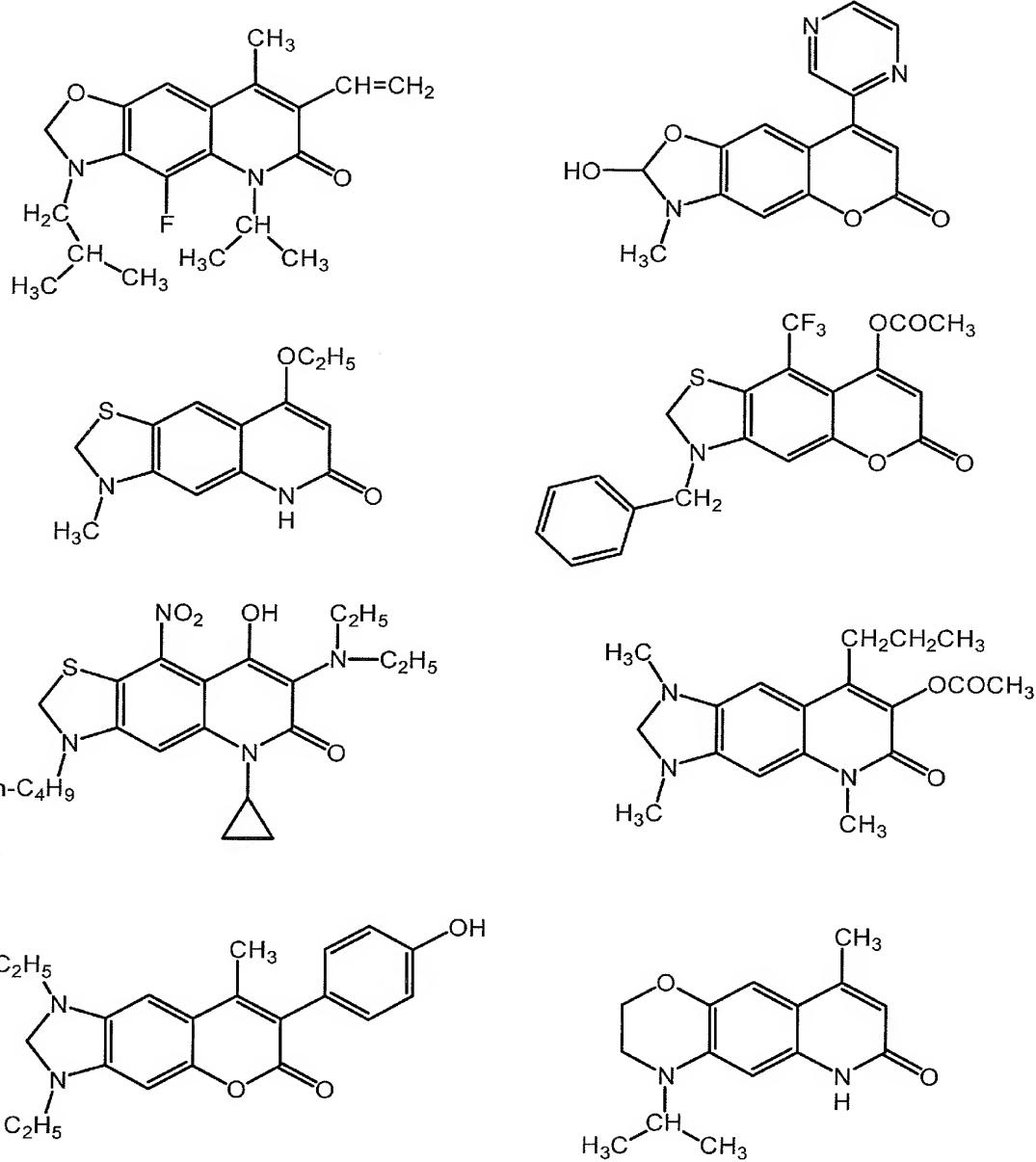
[0192] [化59]



[0193] [化60]



[0194] [化61]



[0195] 尚、上記説明したR₁～R₄₈が示す直鎖又は分岐のアルキル基、環状アルキル基、直鎖または分岐のアルケニル基、環状アルケニル基、アラルキル基、直鎖または分岐のアルコキシ基、直鎖または分岐のアルキルチオ基となる場合、これらの置換基のアルキル鎖部分は、必要に応じて置換基を有していてもよい。ただしその場合の置換基あるいは、“置換されてもよい”“置換基を有していてもよい”なる記載における“置換基”は、スルホン酸基やカルボン酸基、水酸基のような水溶性基を含まない。

[0196] その置換基としては、例えば以下のものが挙げられる。メキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等の炭素数1-10のアルコキシ基；メキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、プロポキシメキシ基、エトキシエトキシ基、プロポキシエトキシ基、メキシブトキシ基等の炭素数2-12のアルコキシアルコキシ基；メキシメトキシメトキシ基、メキシメトキシエトキシ基、メキシエトキシメトキシ基、メキシメトキシエトキシ基、エトキシエトキシメトキシ基等の炭素数3-15のアルコキシアルコキシアルコキシ基；フェノキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、ナフチルオキシ基等の炭素数6-12のアリールオキシ基；アリルオキシ基、ビニルオキシ基等の炭素数2-12のアルケニルオキシ基等が例示される。

[0197] 更に、他の置換基として、2-チエニル基、2-ピリジル基、4-ピペリジル基、モルホリノ基等の複素環基；シアノ基；ニトロ基；ヒドロキシ基；メルカプト基；メチルメルカプト基、エチルメルカプト基等のアルキルチオ基；アミノ基；N、N-ジメチルアミノ基、N、N-ジエチルアミノ基等の炭素数1-10のアルキルアミノ基；メチルスルホニルアミノ基、エチルスルホニルアミノ基、n-プロピルスルホニルアミノ基等の炭素数1-6のアルキルスルホニルアミノ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メチルカルボニル基、エチルカルボニル基、イソプロピルカルボニル基等のアルキルカルボニル基；メキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基等の炭素数2-7のアルコキシカルボニル基；メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、n-プロピルカルボニルオキシ基等の炭素数2-7のアルキルカルボニルオキシ基；メキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、n-プロポキシカルボニルオキシ基、イソプロポキシカルボニルオキシ基、n-ブトキシカルボニルオキシ基等の炭素数2-7のアルコキシカルボニルオキシ基等が挙げられる。これらの置換基の位置は特に限定されず、置換基の数は、1-4個の範囲で可能である。複数の置換基を有する場合、種でも異なつてもよい。

[0198] (光学記録媒体)

次に、光学記録媒体について説明する。

本実施の形態が適用される光学記録媒体は、少なくとも、基板と、クロロホルムまたはメタノール溶液中の吸収極大が340nm以上、440nm以下の有機色素化合物A及びクロロホルムまたはメタノール溶液中の吸収極大が500nm以上、900nm以下の金属錯体化合物Bとを含有する記録層とから構成される。尚、必要に応じて、更に、下引き層、反射層、保護層等を設けても良い。

[0199] 図1は、本実施の形態が適用される光学記録媒体を説明する図である。図1(a)は、第1の実施の形態であり、図1(b)は、第2の実施の形態である。図1(a)に示される光学記録媒体10は、光透過性材料からなる基板1と、基板1上に設けられた記録層2と、記録層2上に積層された反射層3及び保護層4とが順番に積層されている。光学記録媒体10は、基板1側から照射されるレーザ光により、情報の記録・再生が行われる。

なお、説明の便宜上、光学記録媒体10において、保護層4が存在する側を上方、基板1が存在する側を下方とし、これらの方向に対応する各層の各面を、それぞれ各層の上面及び下面とする。

[0200] 基板1は、基本的に記録光及び再生光の波長において透明な材料であれば、様々な材料を使用することができる。具体的には、例えば、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン系樹脂(特に、非晶質ポリオレフィン)、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂;ガラスが挙げられる。また、ガラス上に光硬化性樹脂等の放射線硬化性樹脂からなる樹脂層を設けた構造が挙げられる。中でも、高生産性、コスト、耐吸湿性等の観点からは、射出成型法にて使用されるポリカーボネート樹脂、耐薬品性及び耐吸湿性等の観点からは、非晶質ポリオレフィンが好ましい。更に、高速応答等の観点からは、ガラスが好ましい。

[0201] 樹脂製の基板1を使用した場合、又は、記録層と接する側(上側)に樹脂層を設けた基板1を使用した場合には、上面に、記録再生光の案内溝やピットを形成してもよい。案内溝の形状としては、光学記録媒体10の中心を基準とした同心円状の形状やスパイラル状の形状が挙げられる。スパイラル状の案内溝を形成する場合には、溝ピッチが0.2μm～1.2μm程度であることが好ましい。

[0202] 記録層2は、基板1の上側に直接、又は必要に応じて基板1上に設けた下引き層等の上側に形成され、有機色素化合物Aの、クロロホルムまたはメタノール溶液中の最大吸収波長(λ_{max})が340nm以上、440nm以下の化合物と、クロロホルム溶液またはメタノール溶液中の最大吸収波長(λ_{max})が500nm以上、900nm以下の金属錯体化合物Bと、を含有する。記録層2中の有機色素化合物Aの含有量が、金属錯体化合物Bの含有量よりも多く、下記試験方法で測定したときの耐光性xが30%以上となるように有機色素化合物Aと金属錯体化合物Bとを含有する。

[0203] 金属錯体化合物Bの分解開始温度は、有機色素化合物Aの分解開始温度以下であることが好ましい。金属錯体化合物Bの分解温度が有機色素化合物Aの分解温度より低いことにより、記録層2全体としての分解温度を低下させることができ、記録層2の記録感度を向上させることが出来る。
好ましくは金属錯体化合物Bの分解温度と有機色素化合物Aの分解温度の差が5°C以上、さらに好ましくは10°C以上あることであり、好ましくは50°C以下、さらに好ましくは40°C以下である。

[0204] 尚、本実施の形態の分解開始温度は、大気中もしくは窒素フロー中で昇温速度10°C/min(分)で、色素量3mg～4mgをアルミニウム製のパンに入れて示差熱天秤法によって30°C～600°CまでのTG-DTAを測定して求めたものである。減量が10%以上ある減量過程において、減量前後の減量線の接線の交点をその減量過程の減量開始温度とする。

[0205] 記録層2の成膜方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、ドクターブレード法、キャスト法、スピンドル法、浸漬法等、一般に行なわれている様々な薄膜形成法が挙げられる。量産性やコストの観点からは、スピンドル法が好ましく、均一な厚みの記録層2が得られるという観点からは、塗布法よりも真空蒸着法等の方が好ましい。スピンドル法による成膜の場合、回転数は500rpm～15000rpmが好ましい。また、場合によっては、スピンドルの後に、加熱する、溶媒蒸気あてる等の処理を施しても良い。

[0206] ドクターブレード法、キャスト法、スピンドル法、浸漬法等の塗布法により記録層2を形成する場合に、有機色素化合物Aと金属錯体化合物Bとを溶解させて基板1に

塗布するために使用する塗布溶媒は、基板1を侵食せず、分光光度計で吸収が検出可能な濃度の溶液を作製できる程度の、有機色素化合物Aと金属錯体化合物Bの溶解性のある溶媒であれば特に限定されない。具体的には、例えばジアセトンアルコール、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノン等のケトンアルコール系溶媒；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒；n-ヘキサン、n-オクタン等の鎖状炭化水素系溶媒；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、n-ブチルシクロヘキサン、tert-ブチルシクロヘキサン、シクロオクタン等の環状炭化水素系溶媒；テトラフルオロプロパノール、オクタフルオロペンタノール、ヘキサフルオロブタノール等のパーフルオロアルキルアルコール系溶媒；乳酸メチル、乳酸エチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル等のヒドロキシカルボン酸エステル系溶媒等が挙げられる。

[0207] 真空蒸着法を用いる場合には、例えば、必要に応じて他の色素や各種添加剤等の記録層成分とを、真空容器内に設置されたるつぼに入れ、この真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-2} Pa～ 10^{-5} Pa程度にまで排気した後、るつぼを加熱して記録層成分を蒸発させ、るつぼと向き合って置かれた基板上に蒸着させることによって、記録層2を形成する。

[0208] また、記録層2には、安定性や耐光性の向上のために、さらに一重項酸素クエンチャーとして遷移金属キレート化合物(例えば、アセチルアセトナートキレート、ビスフェニルジチオール、サリチルアルデヒドオキシム、ビスジチオ- α -ジケトン等)等を含有させたり、記録感度の向上のために、金属系化合物等の記録感度向上剤を含有させたりしても良い。ここで、金属系化合物とは、遷移金属等の金属が原子、イオン、クラスター等の形で化合物に含まれるもの下さい、例えばエチレンジアミン系錯体、アゾメチン系錯体、フェニルヒドロキシアミン系錯体、フェナントロリン系錯体、ジヒドロキシアゾベンゼン系錯体、ジオキシム系錯体、ニトロソアミノフェノール系錯体、ピリジルトリアジン系錯体、アセチルアセトナート系錯体、メタロセン系錯体、ポルフィリン系錯体のような有機金属化合物が挙げられる。金属原子としては特に限定されないが、遷移金属であることが好ましい。なお、ここで列挙した遷移金属キレート化合物や金属系化合物は、クロロホルムまたはメタノール溶液中の吸収極大が500nm以上、900nm

以下にはない。

[0209] なお、記録層2には、必要に応じて、有機色素化合物Aを複数種類併用しても良い。その場合には、複数種類全部(総和)を有機色素化合物Aと見なす。更に、記録層2には、有機色素化合物Aに加え、併用する金属錯体化合物により、異なる波長帯域に属する複数種のレーザ光を用いた記録・再生に対応する光学記録媒体10を製造することもできる。

[0210] 有機色素化合物A以外の他系統の色素としては、本実施の形態の金属錯体化合物のほか、必要に応じてベンゾフェノン系色素、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素、シアニン系色素、アゾ系化合物、スクアリリウム系色素、トリアリールメタン系色素、メロシアニン系色素、アズレニウム系色素、ナフトキノン系色素、アントラキノン系色素、インドフェノール系色素、キサンテン系色素、オキサジン系色素、ピリリウム系色素等が挙げられる。更に、必要に応じて、バインダー、レベリング剤、消泡剤等を併用することもできる。好ましいバインダーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ニトロセルロース、酢酸セルロース、ケトン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリビニルブチラール、ポリカーボネート、ポリオレフィン等が挙げられる。

[0211] 記録層2の膜厚は、記録方法等により適した膜厚が異なる為、特に限定するものではないが、記録を可能とするためにはある程度の膜厚が必要とされるため、通常、少なくとも1nm以上であり、好ましくは5nm以上である。但しあまり厚すぎても記録が良好に行えなくなるおそれがあり、通常300nm以下、好ましくは200nm以下、より好ましくは100nm以下である。

また、記録層2は、記録および再生光波長における消衰係数(複素屈折率の虚部)kが0～0.50、好ましくは0.05～0.35の範囲である。さらに、屈折率(複素屈折率の実部)nが1～3、好ましくは1.5～2.5の範囲である。

[0212] 記録層2の膜厚を測定し、膜厚が所定の値になるように管理する方法としては、記録層2にレーザ光を照射し、記録層2を構成する記録用色素層の吸収強度、即ち透過スペクトルを測定することにより記録層2の膜厚を測定して管理する方法がある。尤も、この方法は、極大吸収が400nm以下の記録層2の膜厚を測定することが困

難な場合があった。記録層2の膜厚の測定が困難になる理由としては、光学記録媒体10の基板1に使用される材料の極大吸収が400nm以下であることが多く、記録層2の極大吸収と重なってしまうこと、照射するレーザ光の波長が小さくなると(特に500nm以下)、基板1に形成した案内溝によるレーザ光の回折の影響が大きくなり、正確なデータを測定できないことが考えられる。

[0213] 本実施の形態において、記録層2中に含まれる有機色素化合物A(極大吸収が340nm以上、440nm以下にある)ではなく、極大吸収が500nm以上、900nm以下にある金属錯体化合物Bの透過スペクトルを測定することにより、上述したような問題を解決し、正確な記録層2の膜厚を測定することができ、最適な膜厚を持つ光学記録媒体10を提供することが出来る。

[0214] 反射層3は、記録層2の上に形成されている。反射層3の膜厚は、好ましくは50nm～300nmである。反射層3の材料としては、再生光の波長において十分高い反射率を有する材料、例えば、Au、Al、Ag、Cu、Ti、Cr、Ni、Pt、Ta、Pd等の金属を、単独あるいは合金にして用いることができる。これらの中でもAu、Al、Agは反射率が高く、反射層3の材料として適している。

[0215] また、これらの金属を主成分とした上で、加えて他の材料を含有させても良い。ここで主成分とは、含有率が50%以上のものをいう。主成分以外の他の材料としては、例えば、Mg、Se、Hf、V、Nb、Ru、W、Mn、Re、Fe、Co、Rh、Ir、Cu、Zn、Cd、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Bi、Ta、Ti、Pt、Pd、Nd等の金属及び半金属を挙げることができる。

[0216] 中でもAgを主成分とするものは、コストが安い点、高反射率が出やすい点、後述する印刷受容層を設けた場合に地色が白く美しいものが得られる点等から、特に好ましい。例えば、AgにAu、Pd、Pt、Cu、及びNdから選ばれる一種以上を0.1原子%～5原子%程度含有させた合金は、高反射率、高耐久性、高感度且つ低コストであり好ましい。具体的には、例えば、AgPdCu合金、AgCuAu合金、AgCuAuNd合金、AgCuNd合金等である。金属以外の材料としては、低屈折率薄膜と高屈折率薄膜を交互に積み重ねて多層膜を形成し、これを反射層3として用いることも可能である。

[0217] 反射層3を形成する方法としては、例えば、スパッタリング法、イオンプレーティング

法、化学蒸着法、真空蒸着法等が挙げられる。また、基板1の上や反射層3の下に、反射率の向上、記録特性の改善、密着性の向上等のために、公知の無機系又は有機系の中間層、接着層を設けることもできる。

[0218] 保護層4は、反射層3の上に形成される。保護層4の材料は、反射層3を外力から保護するものであれば、特に限定されない。有機物質の材料としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂、UV硬化性樹脂等を挙げることができる。また、無機物質としては、酸化ケイ素、窒化ケイ素、 MgF_2 、 SnO_2 等が挙げられる。

[0219] 熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等を用いる場合は、適当な溶剤に溶解して調製した塗布液を反射層3の上に塗布して乾燥されれば、保護層4を形成することができる。UV硬化性樹脂を用いる場合は、そのまま反射層3の上に塗布するか、又は適当な溶剤に溶解して調製した塗布液を反射層3の上に塗布し、UV光を照射して硬化させることによって、保護層4を形成することができる。UV硬化性樹脂としては、例えば、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート等のアクリレート系樹脂を用いることができる。これらの材料は、単独で用いても、複数種を混合して用いても良い。また、保護層4は、単層として形成しても、多層として形成してもよい。

[0220] 保護層4の形成方法としては、記録層2と同様に、スピンドル法やキャスト法等の塗布法や、スパッタリング法や化学蒸着法等の方法が用いられるが、中でもスピンドル法が好ましい。保護層4の膜厚は、その保護機能を果たすためにはある程度の厚みが必要とされるため、一般に0.1 μm 以上であり、好ましくは3 μm 以上である。但しあまり厚すぎると、効果が変わらないだけでなく保護層4の形成に時間がかかるつたりコストが高くなるおそれがあるので通常100 μm 以下であり、好ましくは30 μm 以下である。

[0221] 上述したように、光学記録媒体10の層構造として、基板、記録層、反射層、保護層をこの順に積層して成る構造を例に採って説明したが、この他の層構造を採っても構わない。

例えば、上例の層構造における保護層4の上面に、又は上例の層構造から保護層4を省略して反射層3の上面に、更に別の基板1を貼り合わせてもよい。この際の基板1は、何ら層を設けていない基板そのものであってもよく、貼り合わせ面又はその反

対面に反射層3等任意の層を有するものでも良い。また、同じく上例の層構造を有する光学記録媒体10や、上例の層構造から保護層4を省略した光学記録媒体10を、それぞれの保護層4及び／又は反射層3の上面を相互に対向させて2枚貼り合わせてもよい。

[0222] 次に、光学記録媒体の第2の実施の形態について説明する。

図1(b)は、光学記録媒体の第2の実施の形態を説明する図である。第1の実施の形態の光学記録媒体10と共に通する部分は同じ符号を付し、説明を省略する。図1(b)に示される光学記録媒体20は、光透過性材料からなる基板1と、基板1上に設けられた反射層3と、反射層3上に積層された記録層2及び保護被膜5とが順番に積層されている。光学記録媒体20は、保護被膜5側から照射されるレーザ光により、情報の記録・再生が行われる。

[0223] 保護被膜5は、フィルム又はシート状のものを接着剤によって貼り合わせてもよく、また、前述の保護層4と同様の材料を用い、成膜用の塗液を塗布し硬化又は乾燥することにより形成しても良い。保護被膜5の厚さは、その保護機能を果たすためにはある程度の厚さが必要とされるため、一般に0.1 μ m以上であり、好ましくは3 μ m以上である。但しあまり厚すぎると、効果が変わらないだけでなく保護被膜5の形成に時間がかかったりコストが高くなるおそれがあるので通常300 μ m以下であり、好ましくは200 μ m以下である。尚、記録層2、反射層3等の各層は通常、前述の光学記録媒体10と同様のものが用い得る。但し、本層構成では基板1は透明である必要はなく、従つて、前述の材料以外にも、不透明な樹脂、セラミック、金属(合金を含む)等が用いられる。このような層構成においても、上記各層間には、本発明の特性を損なわない限り、必要に応じて任意の層を有してよい。

[0224] ところで、光学記録媒体10、20の記録密度を上げるための一つの手段として、対物レンズの開口数を上げることがある。これにより情報記録面に集光される光スポットを微小化できる。しかしながら、対物レンズの開口数を上げると、記録・再生を行うためにレーザ光を照射した際に、光学記録媒体10、20の反り等に起因する光スポットの収差が大きくなりやすいため、良好な記録再生信号が安定して得られない場合がある。

[0225] このような収差は、レーザ光が透過する透明な基板1や保護被膜5の膜厚が厚いほど大きくなりやすいので、収差を小さくするためには基板1や保護被膜5をできるだけ薄くするのが好ましい。ただし、通常、基板1は光学記録媒体10、20の強度を確保するためにある程度の厚みを要するので、この場合、光学記録媒体20の構造(基板1、反射層3、記録層2、保護被膜5なる基本的層構成の光学記録媒体20)を採用するのが好ましい。光学記録媒体10の基板1を薄くするのに比べると、光学記録媒体20の保護被膜5は薄くしやすいため、好ましくは光学記録媒体20を用いる。

[0226] 但し、光学記録媒体10の構造(基板1、記録層2、反射層3、保護層4なる基本的層構成の光学記録媒体10)であっても、記録・再生用レーザ光が通過する透明な基板1の厚さを50 μ m～300 μ m程度にまで薄くすることにより、収差を小さくして使用できるようになる。

また、他の各層の形成後に、記録・再生レーザ光の入射面(通常は、基板1の下面)に、表面の保護やゴミ等の付着防止の目的で、紫外線硬化樹脂層や無機系薄膜等を成膜形成してもよく、記録・再生レーザ光の入射面ではない面(通常は、反射層3や保護層4の上面)に、インクジェット、感熱転写等の各種プリンタ、あるいは各種筆記具を用いて記入や印刷が可能な印刷受容層を設けてもよい。

[0227] 本実施の形態が適用される光学記録媒体10、20において、情報の記録・再生のために使用するレーザ光は、高密度記録を実現する観点から波長が短いほど好ましいが、特に波長350nm～530nmのレーザ光が好ましい。かかるレーザ光の代表例として、中心波長約405nm、約410nm、約515nmのレーザ光が挙げられる(約は、 ± 5 nm程度の波長シフトを許容する)。

[0228] 波長350～530nmのレーザ光は、波長405nm、410nmの青色又は515nmの青緑色の高出力半導体レーザ光を使用することによって得られる。また、その他にも、例えば、(a)基本発振波長が740nm～960nmの連続発振可能な半導体レーザ光、及び(b)半導体レーザ光によって励起される基本発振波長740nm～960nmの連続発振可能な固体レーザ光の何れかの発振レーザ光を、第二高調波発生素子(SHG)により波長変換することによっても得られる。

[0229] 尚、SHGとしては、反転対称性を欠くピエゾ素子であればいかなるものでもよいが

、KDP、ADP、BNN、KN、LBO、化合物半導体等が好ましい。第二高調波の具体例として、基本発振波長が860nmの半導体レーザ光の場合には、その基本発振波長の倍波である430nm、また、半導体レーザ光励起の固体レーザ光の場合には、CrドープしたLiSrAlF₆結晶(基本発振波長860nm)からの倍波の430nm等が挙げられる。

[0230] 記録再生に用いる波長としては、高密度化に有利な短波長で、かつ、実用的なレーザダイオードが供給されている波長405nmを用いることが最も好ましい。この波長を用いる場合は、有機色素化合物Aの最大吸収波長(λ_{max})は、340nm～400nmにあることが好ましく、より好ましくは350nm～400nmにあることであり、さらに好ましくは370nm～400nmにあることである。

[0231] 本実施の形態が適用される光学記録媒体10、20に、情報の記録を行なう際には、記録層2に対して(通常は、基板1側から基板1を透過させ)、通常、0.4～0.6μm程度に集束したレーザ光を照射する。記録層2のレーザ光が照射された部分は、レーザ光のエネルギーを吸収することによって分解、発熱、溶解等の熱的変形、複素屈折率の変化を起こすため、光学的特性が変化する。

記録層2に記録された情報の再生を行なう際には、同じく記録層2に対して(通常は、記録時と同じ方向から)、よりエネルギーの低いレーザ光を照射する。記録層2において、光学的特性(光学定数や位相差等)の変化が起きた部分(即ち、情報が記録された部分)の反射率と、変化が起きていない部分の反射率との差を読みとることにより、情報の再生が行なわれる。

実施例

[0232] 以下、実施例に基づき本実施の形態をさらに具体的に説明する。尚、本実施の形態は実施例に限定されるものではない。また、下記の表では、有機色素化合物Aを(A)成分、金属錯体化合物Bを(B)成分、金属錯体化合物Bの比較としての化合物を(C)成分と記載する。

[0233] (化合物の合成例)

本実施の形態において使用する化合物の合成方法は、特に限定されるものではないが、式(I)で示されるアゾ化合物の合成方法としては、例えば、特開平6-329616

号公報等に記載されている合成方法が挙げられる。また、式(II)で示される化合物の合成方法としては、例えば、特開昭63-057846号公報等が挙げられる。式(III)や式(IV)で示される化合物の合成方法としては、例えば、特願2001-372199(USP6815033)、式(V)で示される化合物の合成方法としては、例えば、特願2001-027599等に記載されている方法により合成することができる。

[0234] (1) 金属錯体化合物Bの合成

前述した例示化合物(45)、(46)、(47)のメタノール溶液に、それぞれ酢酸ニッケルのメタノール溶液(0.6当量)を滴下した後濾別し、表1で示す金属錯体化合物B(B成分:B1～B3)を合成した。また、例示化合物(63)のエタノール溶液中に塩化ニッケル水溶液及び NH_4PF_6 水溶液を滴下した後濾別し、金属錯体化合物(B成分:B4)を合成した。クロロホルム溶液中の最大吸収波長 λ_{max} とモル吸光係数 ϵ とを表1に示す。

[0235] [表1]

(B) 成分	配位子	金属	アニオン	配位子：金属	λ_{max} (nm)	$\epsilon \times 10^{-3}$
B 1	4 5	N i	—	2 : 1	689.5	127
B 2	4 6	N i	—	2 : 1	692	109
B 3	4 7	N i	—	2 : 1	680.5	122
B 4	6 3	N i	PF_6	(配位子：アニオン：金属) 3 : 2 : 1	793.5	253

[0236] (2) 耐光性試験

有機色素化合物Aと金属錯体化合物Bとを所定の組成比で調製した光記録材料の0.6重量%テトラフルオロプロパノール溶液を、厚さ0.6mm、直径12cmの射出成形型ポリカーボネート製樹脂基板上に回転800rpmでスピンドルコートした後で乾燥し、次いで、適当な大きさにカットして調製してディスク切片に、耐光性試験機(株式会社東洋精機製作所製:サンテストXLS+)を使用して、Xeランプを45°C、250W/m²で8時間照射した。

[0237] 尚、光記録材料中の有機色素化合物A(即ち、340nm～440nmの波長範囲の吸

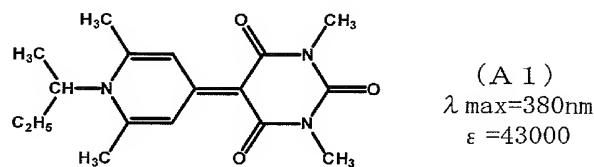
吸極大)をモニターできる吸収帯について、Xeランプの照射前の吸収極大の吸光度 I_0 と、Xeランプの照射後の吸収極大の吸光度 I_1 とをそれぞれ測定し、耐光性 $x=I_0/I_1$ を算出した。通常、 I_1 と I_0 の波長は同じである。数値が大きいほど耐光性が良好である。

尚、混合したB成分自身の440nm以下の吸収は、A成分と比較して非常に小さく、混合時の含量を考慮すると λ_{max} の吸収の大きさは、ほぼA成分の吸収としてみなすことができる。

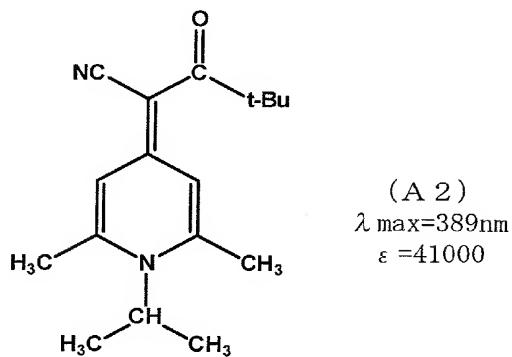
[0238] (実施例1～13、比較例1～7)

表2に示した組成の光記録材料について試験を行い耐光性 x を評価した。結果を表2に示す。尚、有機色素化合物Aは以下の化合物(A1、A2)を使用した。

[0239] [化62]



[0240] [化63]



[0241] [表2]

	A成分	B成分	A/B	(耐光性x)%
実施例1	A 1	B 1	85/15	77.8
実施例2	A 1	B 1	80/20	85.9
実施例3	A 1	B 1	70/30	77.3
比較例1	A 1	B 1	100/0	0
比較例2	A 1	B 1	90/10	27.0
実施例4	A 1	B 2	85/15	70.4
実施例5	A 1	B 2	80/20	78.3
実施例6	A 1	B 2	70/30	82.8
比較例3	A 1	B 2	100/0	0
比較例4	A 1	B 2	90/10	3.9
実施例7	A 1	B 3	85/15	85.2
実施例8	A 1	B 3	80/20	84.1
実施例9	A 1	B 3	70/30	84.3
比較例5	A 1	B 3	100/0	0
実施例10	A 1	B 3	90/10	58.9
実施例11	A 2	B 4	85/15	61.3
実施例12	A 2	B 4	80/20	93.2
実施例13	A 2	B 4	70/30	96.6
比較例6	A 2	B 4	100/0	0
比較例7	A 2	B 4	90/10	0.5

[0242] 表2の結果から、有機色素化合物Aの重量／金属錯体化合物Bの重量(以下「(A)成分／(B)成分」と記載する場合がある。)(A)成分／(B)成分=85/15～70/30である光記録材料(実施例1～13)は、前述の(2)耐光性試験方法で実施した耐光性xが50%以上あり、耐光性に優れることが確認できた。

一方、(A)成分／(B)成分=100/0及び、例えば、実施例10を除く90/10である光記録材料(比較例1～7)は、耐光性xが30%未満であり、耐光性に劣ることが分かる。

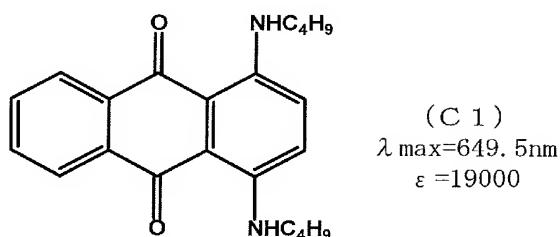
[0243] 尚、実施例13で使用した光記録材料をオクタフルオロベンタノールに溶解し、0.6wt%に調整した。これをろ過してできた溶解液を直径120mm、厚さ0.6mmの射出成型ポリカーボネート樹脂基板上に滴下し、スピナー法により塗布し、塗布後、100°Cで30分間乾燥した。この塗布膜の最大吸収波長(λ max)は、388.5nm、次に

大きな最大吸収波長は803.5nmであった。図2に吸収スペクトルを示す。

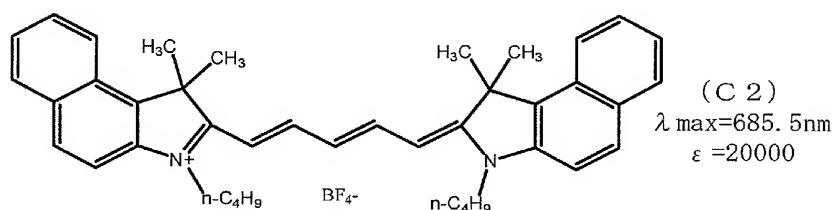
[0244] (比較例8～11)

実施例1で使用した化合物A1と、以下に示す化合物C(C成分:C1～C4)とを表3に示す組成で調製し、耐光性試験を行った。結果を表3に示す。尚、C1は、500nm～900nmの範囲に λ_{max} を有するアントラキノン色素であり、C2は、シアニン色素であり、C3は、B1の金属イオンに配位していないアゾ化合物であり、C4は、 λ_{max} が500nm～900nmの範囲外にあるアゾ系金属錯体化合物である。また、化合物Cの最大吸収波長(λ_{max})と ϵ の値は、C1、C2、C4、C5はクロロホルム溶液中、C3はメタノール溶液中の測定値である。

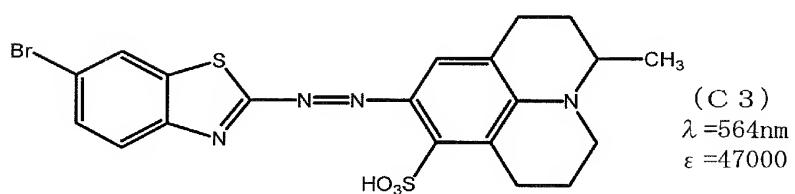
[0245] [化64]



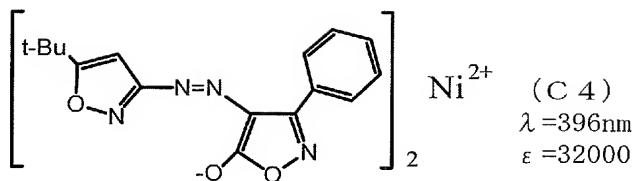
[0246] [化65]



[0247] [化66]



[0248] [化67]



[0249] [表3]

	A成分	C成分	A/C	(耐光性 x) %
比較例 8	A 1	C 1	70/30	2. 9
比較例 9	A 1	C 2	70/30	1. 1
比較例 10	A 1	C 3	70/30	6. 3
比較例 11	A 1	C 4	70/30	14. 1

[0250] 表3の結果から、これら(比較例8～11)は、いずれも耐光性の向上は見られないことが分かる。

[0251] (実施例14～17、比較例12～15)

(1) 光学記録媒体の作製例

表4に示す組成の光記録材料のオクタフルオロペンタノール溶液(0.6wt%)を、トラックピッチ425nm、溝幅163nm、溝深さ90nmの溝を有する直径120mm、厚さ0.6mmの射出成型ポリカーボネート樹脂基板に滴下し、スピナー法により塗布した。なお、塗布は、回転数600rpmから4900rpmへ25秒かけて回転数を上げ、4900rpmで5秒間保持して行った。更に、100°Cで30分間乾燥し、記録層とした。次いで、スペッタリング法にて銀合金を100nmの厚さで成膜し、反射層を形成した。その後、UV硬化性樹脂からなる保護コート剤をスピナー法により塗布し、UV光を照射して厚さ5μmの保護層を形成させた。更に、遅延硬化型接着剤を用いて、保護層のある面に、厚さ0.6mmのポリカーボネート製基板を接着して、評価用の光学記録媒体を作成した。

[0252] (2) 記録例

前述した光学記録媒体を線速度5.7m/secで回転させながら、波長405nm(対物レンズの開口数NA=0.65)のレーザ光で、(8Tマーク/8Tスペース)及び(3T

マーク／3Tペース)の單一周波数信号を溝上に記録し、それぞれの記録特性を測定した。結果を表4に示す。尚、Tは、周波数66MHzに対応する基準クロック周期である。記録パルスストラテジとして、分割パルス数はマーク長をnTとして(n-1)、先頭記録パルス幅2T、後続記録パルス幅0.6T、バイアスパワー0.2mW、再生パワー0.2mW、記録パワーを可変とした。

[0253] [表4]

	A成分	B成分	A／B	C/N (dB)		記録感度(mW)
				8T	3T	
実施例14	A1	B3	80／20	50.8	42.9	10.3
実施例15	A1	B3	70／30	51.2	43.3	10.0
比較例12	A1	B3	100／0	50.0	36.1	>12
比較例13	A1	B3	90／10	49.9	38.9	10.8
実施例16	A2	B3	80／20	50.0	38.0	11.8
実施例17	A2	B3	70／30	49.7	41.1	8.6
比較例14	A2	B3	100／0	42.7	35.6	>12
比較例15	A2	B3	90／10	48.2	39.0	>12

[0254] 表4の結果から、(A)成分／(B)成分=80／20、70／30の光記録材料を使用した光学記録媒体(実施例14～17)の記録特性及び記録感度が向上することが分かる。

[0255] (実施例18～21、比較例16～19)

実施例14～17及び比較例12～15において使用した光学記録媒体について、それぞれ、再生光パワー0.2mWで10⁵回読み込み、8TのC/Nの減少dBを測定し、再生光劣化を比較した。数値が小さいほど再生光劣化が良好である。結果を表5に示す。

[0256] [表5]

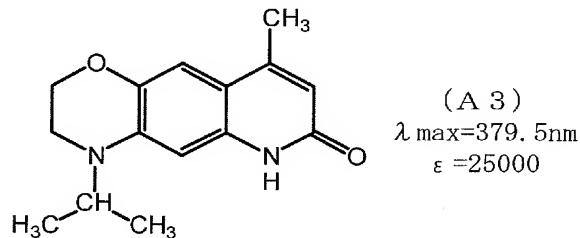
	A成分	B成分	A／B	(再生光劣化)dB
実施例18	A 1	B 3	80／20	0
実施例19	A 1	B 3	70／30	-3.0
比較例16	A 1	B 3	100／0	-12.9
比較例17	A 1	B 3	90／10	-4.0
実施例20	A 2	B 3	80／20	-0.8
実施例21	A 2	B 3	70／30	-0.1
比較例18	A 2	B 3	100／0	-10.1
比較例19	A 2	B 3	90／10	-2.2

[0257] 表5の結果から、(A)成分／(B)成分=80／20、70／30の光記録材料を使用した光学記録媒体(実施例18～21)の再生光劣化が良好であることが分かる。

[0258] (実施例22、比較例20)

表6に示した組成の光記録材料を用いて、実施例14と同様に光学記録媒体を調製し、記録感度等について測定した。尚、有機色素化合物Aは以下の化合物(A3)を使用した。結果を表6に示す。

[0259] [化68]



[0260] [表6]

	A成分	B成分	A／B	C N		記録感度
				8 T	3 T	
実施例22	A 3	B 3	80／20	52.9	46.6	10.9
比較例20	A 3	B 3	100／0	53.6	44.5	11.6

[0261] 表6の結果から、記録感度が向上することが分かる。

[0262] (実施例23～26、比較例21～26)

表7及び表8に示した組成の光記録材料について、TG-DTA(DTG)測定を行い、熱分解挙動を観察した。TG-DTA(DTG)測定は、光記録材料の粉末を乳鉢で均一になるようすりつぶし、それぞれのサンプル(約3.5mg)を、TG-DTA(DTG)(セイコーインスツルメンツ株式会社製: TG/DTA 6200)を用いて、30°Cから600°Cまで、10°C/minの速度で昇温しながら、フローガスとして窒素、空気のそれぞれの条件で行った。結果を表7及び表8に示す、また、測定チャートを、図3～図5に示す。

[0263] [表7]

TG-DTA測定 (窒素フロー条件)					
	A成分	B成分	A/B	分解開始温度	DTGピーク温度
実施例23	A2	B3	80/20	277.7	339.4
実施例24	A2	B3	70/30	271.4	325.7
比較例21	A2	B3	100/0	294.7	348.0
比較例22	A2	B3	90/10	284.3	344.1
比較例23	A2	B3	0/100	284.5	290.5

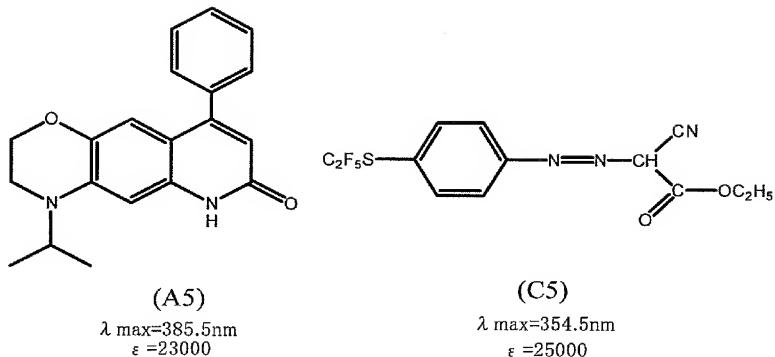
[0264] [表8]

TG-DTA測定 (空気フロー条件)					
	A成分	B成分	A/B	分解開始温度	DTGピーク温度
実施例25	A2	B3	80/20	271.2	317.5
実施例26	A2	B3	70/30	264.2	304.7
比較例24	A2	B3	100/0	289.7	344.3
比較例25	A2	B3	90/10	269.9	324.1
比較例26	A2	B3	0/100	266.6	379.0

[0265] 表7及び表8の結果から、(A)成分/(B)成分=80/20、70/30の光記録材料は、単純な重量比以上にTGの分解開始温度が低温側にシフトし、そのDTG(TGの微分ピーク)ピーク温度が低下することが分かる。このような熱分解挙動により、光学記録媒体の記録感度等が向上していると考えられる。

[0266] (実施例27、28、比較例27～30)

[0267] [化69]



[0268] 実施例23～26と同様に、表9に記載した割合でA5とB1, B3、C5を混合した粉末をTG-DTA(DTG)測定を行い、熱分解挙動を観察した。TG-DTA(DTG)測定の条件は前項と同様である。結果を表9、表10に示す。また、比較例27の測定チャートを図6に示す。

[0269] [表9]

T G-D T A測定 (空気フロー条件)					
	A成分	B成分 または C成分	A/(B または C)	分解開始温度 (°C)	D T G ピーク 温度 (°C)
実施例 2 7	A 5	B 1	70/30	276.2	527.3
実施例 2 8	A 5	B 3	70/30	271.4	543.6
比較例 2 7	A 5	C 5	70/30	189.9、331.5	217.4、364.2
比較例 2 8	A 5	B 1	100/0	316.3	556.4
比較例 2 9	A 5	B 1	0/100	265.5	428.6
比較例 3 0	A 5	C 5	0/100	189.9	245.4

[0270] [表10]

T G-D T A測定 (窒素フロー条件)					
	A成分	B成分 または C成分	A/(B または C)	分解開始温度 (°C)	D T G ピーク 温度 (°C)
実施例 27	A 5	B 1	70/30	229.5	373
実施例 28	A 5	B 3	70/30	221	383.8
比較例 27	A 5	C 5	70/30	190.1, 348.9	221.9、389
比較例 28	A 5	B 1	100/0	341.3	388.3
比較例 29	A 5	B 1	0/100	256.1	260
比較例 30	A 5	C 5	0/100	188.3	245.4

[0271] 表9及び表10の結果から、こちらも同様に(A)成分/(B)成分=70/30混合粉末が、単純な重量比以上にTGの分解開始温度が低温側にシフトし、そのDTG (TGの微分ピーク)ピーク温度も低下することが分かる。

一方、比較例として用いた未合金のモノアゾ化合物であるC5を混合した粉末は、図6を見て明らかな様に、C5単体の分解温度で先に混合比の分だけ分解してしまい、記録用である有機色素化合物Aの分解開始温度の低下に寄与しないことが明らかである。

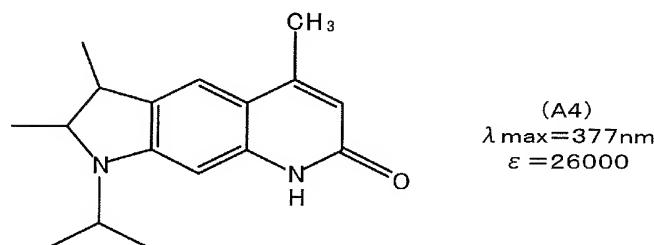
[0272] (実施例29～44、比較例31～39)

前述の実施例1～13と同様にして、有機色素化合物A2, A4, A5に、金属錯体化合物B5、B6、B3、B4を表11に示す割合で調合し、色素塗布ディスクを作成し、耐光性試験を行い、耐光性xを算出した結果を表11に示す。また、B5、B6の成分を表12に示した。

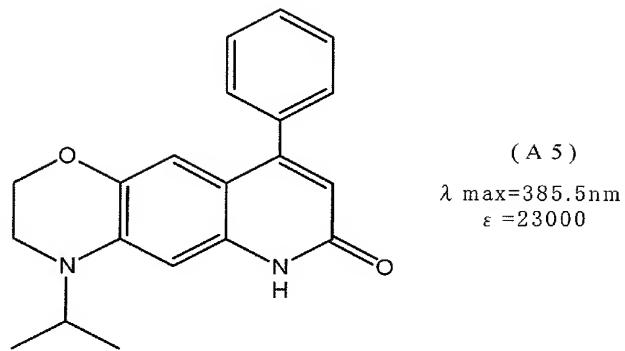
[0273] [表11]

	A成分	B成分	A/B	(耐光性x) %
比較例3 1	A 2	B 5	85/15	20.4
実施例2 9	A 2	B 5	80/20	50.6
実施例3 0	A 2	B 5	70/30	73.9
比較例3 2	A 2	B 5	100/0	0
比較例3 3	A 2	B 5	90/10	2.5
比較例3 4	A 2	B 6	85/15	22.7
実施例3 1	A 2	B 6	80/20	61.5
実施例3 2	A 2	B 6	70/30	78.3
比較例3 5	A 2	B 6	100/0	0
比較例3 6	A 2	B 6	90/10	2.9
実施例3 3	A 4	B 3	85/15	71.8
実施例3 4	A 4	B 3	80/20	79.6
実施例3 5	A 4	B 3	70/30	89.2
比較例3 7	A 4	B 3	100/0	15.8
実施例3 6	A 4	B 3	90/10	45
実施例3 7	A 5	B 3	85/15	94.3
実施例3 8	A 5	B 3	80/20	93.8
実施例3 9	A 5	B 3	70/30	97.1
比較例3 8	A 5	B 3	100/0	21.7
実施例4 0	A 5	B 3	90/10	85.4
実施例4 1	A 4	B 4	85/15	87.4
実施例4 2	A 4	B 4	80/20	91.9
実施例4 3	A 4	B 4	70/30	98.2
比較例3 9	A 4	B 4	100/0	15.8
実施例4 4	A 4	B 4	90/10	72.8

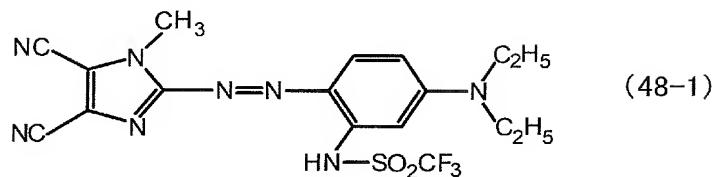
[0274] [化70]



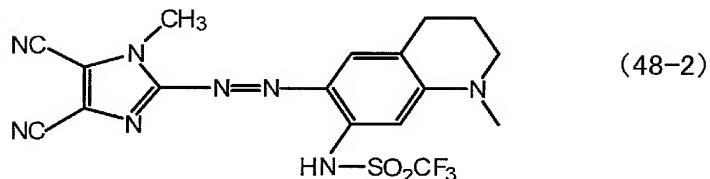
[0275] [化71]



[0276] [化72]



[0277] [化73]



[0278] [表12]

(B)成分	配位子	金属	アニオン	配位子：金属	$\lambda_{\text{max}} (\text{nm})$	$\epsilon \times 10^{-3}$
B 5	48-1	Ni	—	2:1	577	158
B 6	48-2	Ni	—	2:1	579.5	137

[0279] この結果から、A2, A4, A5がそれぞれ100%の結果に比べて、金属錯体化合物B3、B4、B5を含有することにより耐光性が極めて向上することが明らかである。

[0280] また、図9には、実施例1～13、比較例1～7、実施例29～44、比較例31～39の結果をまとめて図示した。図9から、所望の耐光性を得ることができるA/Bは、金属錯体化合物Bが0重量%の時の有機色素化合物Aの耐光性と金属錯体化合物Bと

の組み合わせにより、異なることが分かる。

[0281] また、A2に対する最大吸収波長(λ_{\max})がそれぞれ793.5nm、577nm、579.5nmであるB4、B5、B6の耐光性への効果を比較するとわかるように、最大吸収波長(λ_{\max})が620nm以下であるB5、B6の必要量はそれよりも長波長側に最大吸収波長(λ_{\max})を有するB4よりも大きく、この例では金属錯体化合物Bは15重量%以上と見積もれる。耐光性xを50%以上とするには、20重量%程度は必要である。

[0282] 図10に、有機色素化合物A2と金属錯体化合物Bとの最大吸収波長(λ_{\max})の差($\Delta\lambda = \lambda_{\max}(B) - \lambda_{\max}(A)$)と耐光性xとの関係を示す。

即ち、比較例1(A2=100% $\Delta\lambda=0$)と、実施例13(A2/B4=70/30, $\Delta\lambda=404.5\text{nm}$)、実施例30(A2/B5=70/30, $\Delta\lambda=188\text{nm}$)、実施例32(A2/B6=70/30, $\Delta\lambda=190.5\text{nm}$)の耐光性xを示す。図10には、有機色素化合物Aに対する金属錯体化合物Bの最大吸収波長(λ_{\max})は長い方が耐光性xへの効果が大きいという傾向が見られる。この例では、耐光性x50%以上を得るには、波長は100nm以上長い方が良いことが分かる。耐光性x80%以上を得るには、波長は200nm以上長い方が良い。さらに好ましい耐光性x90%以上を得るには、波長は300nm以上長い方が良い。

[0283] (比較例40)

金属錯体化合物ではなく、また、最大吸収波長(λ_{\max})が354.5nmとA4(最大吸収波長(λ_{\max})=377nm)よりも短波長であるC4を、実施例43と同様にしてA4/C4=70/30として色素塗布ディスクを作製し、耐光性xを調べたところ、13.3%と、耐光性の向上は見られなかった。結果を表13に示す。

[0284] [表13]

	A成分	C成分	A/C	(耐光性x) %
比較例40	A4	C5	70/30	13.3

[0285] 尚、本出願は、2004年2月26日付きで出願された日本出願(特願2004-052421)に基づいており、その全体が引用により援用される。

図面の簡単な説明

[0286] [図1]本実施の形態が適用される光学記録媒体を説明する図である。図1(a)は、第1の実施の形態であり、図1(b)は、第2の実施の形態である。

[図2]実施例13で使用した光記録材料の吸収スペクトルである。

[図3]比較例24で使用した光記録材料の空气中で測定したTG-DTAのチャートである。

[図4]実施例26で使用した光記録材料の空气中で測定したTG-DTAのチャートである。

[図5]比較例26で使用した光記録材料の空气中で測定したTG-DTAのチャートである。

[図6]比較例27で使用した光記録材料の空气中でTG-DTAのチャートである。

[図7]400nm近傍に「弱い吸収帯」をもつ金属錯体化合物Bからなる膜の吸収スペクトルである。

[図8]400nm近傍に「弱い吸収帯」をもたない金属錯体化合物Bからなる膜の吸収スペクトルである。

[図9]表2及び表11に示した光記録材料の耐光性xを示す図である。

[図10]有機色素化合物A2と金属錯体化合物Bとの最大吸収波長(λ_{\max})の差(($\Delta \lambda = \lambda_{\max}(B) - \lambda_{\max}(A)$))と耐光性xとの関係を示す図である。

符号の説明

[0287] 1…基板、2…記録層、3…反射層、4…保護層、5…保護被膜、10, 20…光学記録媒体

請求の範囲

[1] 最大吸収波長(λ_{max})が340nm以上440nm以下である有機色素化合物Aと、最大吸収波長(λ_{max})が500nm以上900nm以下である金属錯体化合物Bと、を含有し、

前記有機色素化合物Aの含有量が、前記金属錯体化合物Bの含有量よりも多く、下記式で算出された耐光性xが30%以上であることを特徴とする光記録材料。

$$\text{耐光性}x = \{ (I_1 / I_0) \times 100 \}$$

(但し、上記式中、 I_0 は、前記有機色素化合物A及び前記金属錯体化合物B混合物の分光光度計により測定された膜の吸収スペクトルにおいて、波長範囲340nm～440nmに存在する吸収極大の吸光度である。 I_1 は、前記有機色素化合物A及び前記金属錯体化合物B混合物の膜に光照射処理を施した後、分光光度計により測定された膜の吸収スペクトルにおいて、波長範囲340nm～440nmに存在する吸収極大の吸光度である。)

[2] 前記有機色素化合物Aは、分光光度計により測定された膜の吸収スペクトルの波長範囲340nm～440nmに存在する吸収極大の吸光度(I_{A0})と、当該有機色素化合物Aの膜に光照射処理を施した後に測定された膜の吸収スペクトルの波長範囲340nm～440nmに存在する吸収極大の吸光度(I_{A1})と、を用いて算出された耐光性x = $\{ (I_{A1} / I_{A0}) \times 100 \}$ が30%未満であることを特徴とする請求項1記載の光記録材料。

[3] 前記耐光性xは、下記操作ステップにより算出されることを特徴とする請求項1または2記載の光記録材料。

(操作ステップ)

(ステップ1)前記有機色素化合物Aと前記金属錯体化合物Bとを含有する溶液を透明基板上にスピンドルコートした後に乾燥し、色素塗布ディスクを調製する。

(ステップ2)分光光度計を用いて、波長300nm～900nmにおいて、前記(ステップ1)で調製した前記色素塗布ディスクの吸収スペクトルを測定し、波長範囲340nm～440nmに存在する吸収極大の吸光度を I_0 とする。

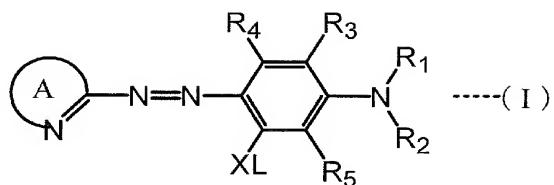
(ステップ3)前記(ステップ1)で調製した前記色素塗布ディスクに、キセノンランプを2

50W/m²で8時間照射する光照射処理を施した後、前記(ステップ2)と同じ条件で吸収スペクトルを測定し、波長範囲340nm～440nmに存在する吸収極大の吸光度をI₁とする。

(ステップ4)前記(ステップ2)における前記(I₀)と、前記(ステップ3)における前記(I₁)に基づき、{(I₁/I₀) × 100}を算出する。

- [4] 前記金属錯体化合物Bの最大吸収波長(λ max)が500nm～620nmの場合は、前記有機色素化合物Aと前記金属錯体化合物Bとの合計量を100重量%としたときの前記金属錯体化合物Bの含有量%を20重量%以上40重量%以下とすることを特徴とする請求項1乃至3いずれか1項記載の光記録材料。
- [5] 前記有機色素化合物Aの最大吸収波長(λ max)と前記金属錯体化合物Bの最大吸収波長(λ max)との差が、100nm以上であることを特徴とする請求項1乃至4いずれか1項記載の光記録材料。
- [6] 前記金属錯体化合物Bの最大吸収波長(λ max)が680nm～900nmであることを特徴とする請求項1又は5記載の光記録材料。
- [7] 前記耐光性xが50%以上であることを特徴とする請求項1乃至6いずれか1項記載の光記録材料。
- [8] 前記有機色素化合物Aが、γ-ピロン系有機色素、γ-チオピロン系有機色素、γ-1,1-ジオキソチオピロン系有機色素、γ-ピリドン系有機色素、クマリン系有機色素、カルボスチリル系有機色素及び1-チオクマリン系有機色素から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1乃至7いずれか1項記載の光記録材料。
- [9] 前記金属錯体化合物Bがアゾ系金属錯体化合物またはインドアニリン系金属錯体化合物であることを特徴とする請求項1乃至8いずれか1項記載の光記録材料。
- [10] 前記金属錯体化合物Bが、金属イオンと、下記一般式(I)で表されるアゾ化合物と、からなるアゾ系金属錯体化合物であることを特徴とする請求項9記載の光記録材料。

[化1]



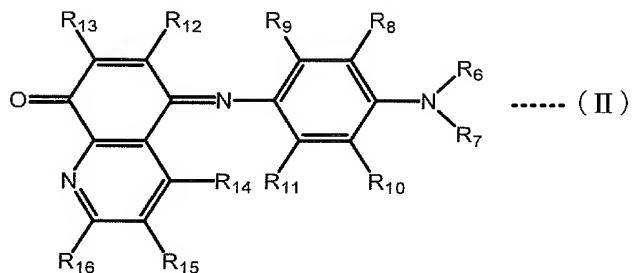
(式(I)中、環Aは、炭素原子及び窒素原子とともに形成される含窒素複素芳香環であり、XLは、Lが脱離することによりXが陰イオンとなり金属が配位可能となる置換基を表す。R₁、R₂は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖または分岐のアルキル基、環状アルキル基、アラルキル基又はアルケニル基を表し、これらは各々隣接する置換基同士または互いに縮合環を形成してもよい。R₃、R₄、R₅は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の直鎖又は分岐のアルケニル基、炭素数7～18のアラルキル基、炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルコキシ基、炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルキルチオ基、単環の飽和複素環基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、ヒドロキシ基、ホルミル基、-COR₃₄で表されるアシル基、-NR₃₅R₃₆で表されるアミノ基、-NHCOR₃₇で表されるアシルアミノ基、-NHCOOR₃₈で表されるカーバメート基、-COOR₃₉で表されるカルボン酸エステル基、-OCOR₄₀で表されるアシルオキシ基、-CONR₄₁R₄₂で表されるカルバモイル基、-SO₂R₄₃で表されるスルホニル基、-SOR₄₄で表されるスルフィニル基、-SO₂NR₄₅R₄₆で表されるスルファモイル基、-SO₃R₄₇で表されるスルホン酸エステル基、-NHSO₂R₄₈で表されるスルホンアミド基を表す。(但し、R₃₄、R₃₇、R₃₈、R₃₉、R₄₀、R₄₃、R₄₄、R₄₇、R₄₈は、それぞれ独立に、炭化水素基、または複素環基を表し、R₃₅、R₃₆、R₄₁、R₄₂、R₄₅、R₄₆は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、複素環基のいずれかを表す。))

[11] 前記一般式(I)で表されるアゾ化合物において、環Aが5～6員環の単環または2縮合環の含窒素複素芳香環を表し、XLがヒドロキシ基、スルホン酸基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、メルカプト基、カルボキシル基を表し、R₁、R₂が、それぞれ独立に、炭素数1～12の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数7～12アラルキル基を表す、または各々隣接する置換基同士または互いに飽和縮合環を形成し、R₃、R₄、R₅は、各々独立に水素原子または炭素数1～8の

直鎖又は分岐のアルキル基、炭素数7～12のアラルキル基、炭素数1～8の直鎖又は分岐のアルコキシ基、炭素数1～8の直鎖又は分岐のアルキルチオ基、单環の5～6員環の飽和複素環基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、ヒドロキシ基、 $-\text{COR}_{34}$ で表されるアシル基、 $-\text{NR}_{35}\text{R}_{36}$ で表されるアミノ基、 $-\text{NHCOR}_{37}$ で表されるアシルアミノ基、 $-\text{NHCOR}_{38}$ で表されるカーバメート基、 $-\text{COOR}_{39}$ で表されるカルボン酸エステル基、 $-\text{OCOR}_{40}$ で表されるアシルオキシ基、 $-\text{CONR}_{41}\text{R}_{42}$ で表されるカルバモイル基、 $-\text{SO}_2\text{R}_{43}$ で表されるスルホニル基、 $-\text{SO}_2\text{NR}_{45}\text{R}_{46}$ で表されるスルファモイル基、 $-\text{NHSO}_2\text{R}_{48}$ で表されるスルホニアミド基を表すことを特徴とする請求項10記載の光記録材料。

[12] 前記金属錯体化合物Bは、金属イオン及び任意のアニオンと、下記一般式(II)に示す化合物と、からなる金属錯体化合物であることを特徴とする請求項9記載の光記録材料。

[化2]

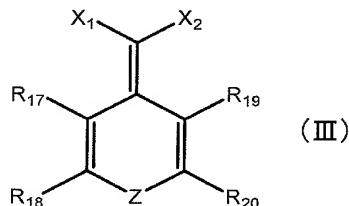


(式(II)中、R₆、R₇は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖または分岐のアルキル基、環状アルキル基、アラルキル基、アルケニル基を表し、これらは各々隣接する置換基同士または互いに縮合環を形成してもよい。R₈～R₁₆は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の直鎖又は分岐のアルケニル基、炭素数7～18のアラルキル基、炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルコキシ基、炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルキルチオ基、飽和または不飽和の複素環基、炭素数6～18のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、ヒドロキシ基、ホルミル基、-COR₃₄で表されるアシル基、-NR₃₅R₃₆で表されるアミノ基、-NHCOR₃₇で表されるアシルアミノ基

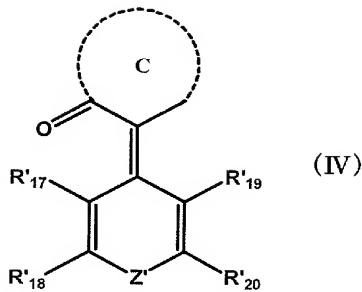
、 $-\text{NHCOOR}_{38}$ で表されるカーバメート基、 $-\text{COOR}_{39}$ で表されるカルボン酸エステル基、 $-\text{OCOR}_{40}$ で表されるアシルオキシ基、 $-\text{CONR}_{41} \text{R}_{42}$ で表されるカルバモイル基、 $-\text{SO}_2 \text{R}_{43}$ で表されるスルホニル基、 $-\text{SOR}_{44}$ で表されるスルフィニル基、 $-\text{SO}_2 \text{N}$
 $\text{R}_{45} \text{R}_{46}$ で表されるスルファモイル基、 $-\text{SO}_3 \text{R}_{47}$ で表されるスルホン酸エステル基、 $-\text{N}$
 $\text{HSO}_2 \text{R}_{48}$ で表されるスルホニアミド基を表す。(但し、 R_{34} 、 R_{37} 、 R_{38} 、 R_{39} 、 R_{40} 、 R_{43} 、
 R_{44} 、 R_{47} 、 R_{48} は、それぞれ独立に、炭化水素基、または複素環基を表し、 R_{35} 、 R_{36} 、
 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{45} 、 R_{46} は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、複素環基のいずれかを表す。))

- [13] 前記任意のアニオンが、1価の一座配位子であることを特徴とする請求項12記載の光記録材料。
- [14] 前記金属錯体化合物Bが、2価または3価の遷移金属イオンを有する金属錯体化合物であることを特徴とする請求項1乃至13いずれか1項記載の光記録材料。
- [15] 前記遷移金属が、ニッケル、コバルト、銅、鉄、亜鉛、白金、パラジウム及びマンガンからなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項14記載の光記録材料。
- [16] 前記有機色素化合物Aが、下記一般式(III)及び(IV)に示す化合物から選ばれるものであることを特徴とする請求項1乃至15いずれか1項記載の光記録材料。

[化3]



[化4]

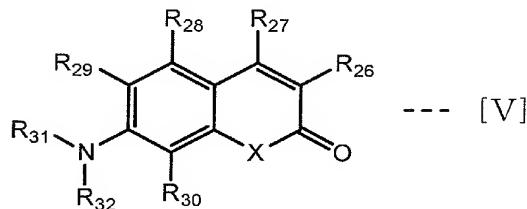


(式(III)又は(IV)中、 $R_{17} - R_{20}$ 及び $R'_{17} - R'_{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子、または炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の直鎖又は分岐のアルケニル基、炭素数7～18のアラルキル基、炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルコキシ基、炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルキルチオ基、飽和または不飽和の複素環基、炭素数6～18のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、ヒドロキシ基、ホルミル基、 $-COR_{34}$ で表されるアシル基、 $-NR_{35}R_{36}$ で表されるアミノ基、 $-NHCOR_{37}$ で表されるアシルアミノ基、 $-NHCOOR_{38}$ で表されるカーバメート基、 $-COOR_{39}$ で表されるカルボン酸エステル基、 $-OCOR_{40}$ で表されるアシルオキシ基、 $-CONR_{41}R_{42}$ で表されるカルバモイル基、 $-SO_2R_{43}$ で表されるスルホニル基、 $-SOR_{44}$ で表されるスルフィニル基、 $-SO_2NR_{45}$ で表されるスルファモイル基、 $-SO_3R_{47}$ で表されるスルホン酸エステル基、 $-NH_5SO_2R_{48}$ で表されるスルホンアミド基を表す(但し R_{34} 、 R_{37} 、 R_{38} 、 R_{39} 、 R_{40} 、 R_{43} 、 R_{44} 、 R_{47} 、 R_{48} は、それぞれ独立に、炭化水素基、または複素環基を表し、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{45} 、 R_{46} は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、複素環基のいずれかを表す。但し、 R_{17} と R_{18} 、 R_{19} と R_{20} 、 R_{17} と R_{18} 、 R_{19} と R_{20} は、各々縮合して炭化水素環または複素環構造を形成してもよい。当該炭化水素環及び当該複素環は、置換基を有していてもよい。)。X₁ は、電子吸引性基であり、X₂ は、水素原子または $-Q-Y$ (Qは、直接結合、炭素数1または2のアルキレン基、アリーレン基またはヘテロアリーレン基であり、Yは、電子吸引性基であり、当該アルキレン基、当該アリーレン基、当該ヘテロアリーレン基は、Y以外に任意の置換基を有していてもよい。)である。環Cは、C=Oと共に置換基を有していてもよい炭素環式ケトン環または複素環式ケトン環である。Z及びZ'は、それぞれ-O-、-S-、-SO₂-、-NR₂₁- (ここで、R₂₁は、水

素原子、置換されてもよい炭化水素基、置換されてもよい複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基)、 $-\text{NR}_{22}\text{R}_{23}$ で表されるアミノ基(R_{22} 、 R_{23} は、各々独立に、水素原子、炭化水素基または複素環基)、若しくは $-\text{COR}_{24}$ (R_{24} は、炭化水素基または複素環基である)、 $-\text{COR}_{25}$ (R_{25} は、炭化水素基または複素環基である)で表されるアシル基のいずれかを表す。)

[17] 前記有機色素化合物Aは、下記一般式(V)に示す化合物であることを特徴とする請求項1乃至15いずれか1項記載の光記録材料。

[化5]



(式(V)中、Xは $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}_{33}-$ を表す。 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{28} 、 R_{29} 、 R_{30} は、それぞれ独立して水素原子または炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の直鎖又は分岐のアルケニル基、炭素数7～18のアラルキル基、炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルコキシ基、炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルキルチオ基、炭素数6～18のアリール基、飽和または不飽和の複素環基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、ヒドロキシ基、ホルミル基、 $-\text{COR}_{34}$ で表されるアシル基、 $-\text{NR}_{35}\text{R}_{36}$ で表されるアミノ基、 $-\text{NHCOR}_{37}$ で表されるアシルアミノ基、 $-\text{NHCOOR}_{38}$ で表されるカーバメート基、 $-\text{COOR}_{39}$ で表されるカルボン酸エステル基、 $-\text{OCOR}_{40}$ で表されるアシルオキシ基、 $-\text{CONR}_{41}\text{R}_{42}$ で表されるカルバモイル基、 $-\text{SO}_2\text{R}_{43}$ で表されるスルホニル基、 $-\text{SOR}_{44}$ で表されるスルフィニル基、 $-\text{SO}_2\text{NR}_{45}\text{R}_{46}$ で表されるスルファモイル基、 $-\text{SO}_3\text{R}_{47}$ で表されるスルホン酸エ斯特ル基、 $-\text{NHSO}_2\text{R}_{48}$ で表されるスルホンアミド基を表す。 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} は、それぞれ独立して、水素原子、直鎖または分岐のアルキル基、環状アルキル基、アラルキル基、直鎖または分岐のアルケニル基、アシル基を表す。また R_{26} ～ R_{33} のうち隣接する2つが結合して飽和炭化水素環または飽和複素環を形成していてよい。但

し、 R_{34} 、 R_{37} 、 R_{38} 、 R_{39} 、 R_{40} 、 R_{43} 、 R_{44} 、 R_{47} 、 R_{48} は、それぞれ独立に、炭化水素基、または複素環基を表し、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{45} 、 R_{46} は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、複素環基のいずれかを表す。)

[18] 前記一般式(V)において、Xが、 $-O-$ 、 $-NR_{33}-$ であり、 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{28} 、 R_{29} 、 R_{30} が、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～8の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素数3～8の環状アルキル基、炭素数7～12のアラルキル基、炭素数1～8の直鎖又は分岐のアルコキシ基、炭素数1～8の直鎖又は分岐のアルキルチオ基、炭素数6～12のアリール基、飽和または不飽和の単環または2縮合環の複素環基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、ヒドロキシ基、ホルミル基、 $-COR_{34}$ で表されるアシル基、 $-NR_{35}R_{36}$ で表されるアミノ基、 $-NHCOR_{37}$ で表されるアシルアミノ基、 $-NHCOOR_{38}$ で表されるカーバメート基、 $-COOR_{39}$ で表されるカルボン酸エステル基、 $-OCOR_{40}$ で表されるアシルオキシ基、 $-CONR_{41}R_{42}$ で表されるカルバモイル基、 $-NHSO_2R_{48}$ で表されるスルホンアミド基であり、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} が、それぞれ独立して、炭素数1～12の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数7～18のアラルキル基であり、 R_{29} と R_{31} 、 R_{30} と R_{32} の一方または両方が飽和炭化水素環または飽和複素環を形成していてもよい構造であることを特徴とする請求項15記載の光記録材料。

[19] 前記金属錯体化合物Bが、前記有機色素化合物Aの結晶化を阻害することを特徴とする請求項1乃至18いずれか1項記載の光記録材料。

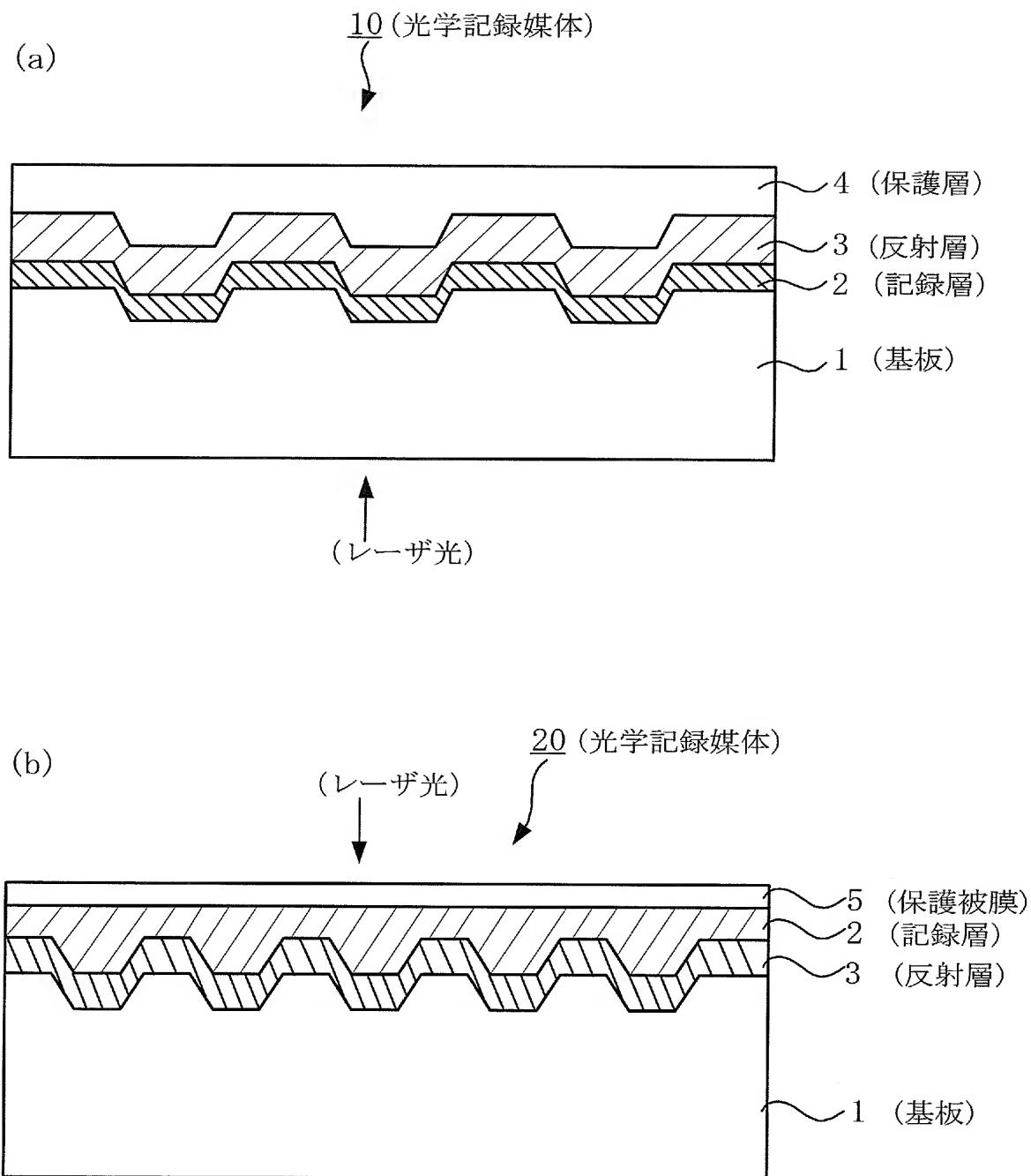
[20] 前記金属錯体化合物Bの分解開始温度が、前記有機色素化合物Aの分解開始温度以下であることを特徴とする請求項1乃至19いずれか1項記載の光記録材料。

[21] 情報の記録または再生が可能な光学記録媒体であって、
基板と、
前記基板上に設けられ、光照射による前記情報の記録又は再生が可能な記録層と、を有し、
前記記録層は、請求項1乃至20いずれか1項記載の光記録材料を含有することを特徴とする光学記録媒体。

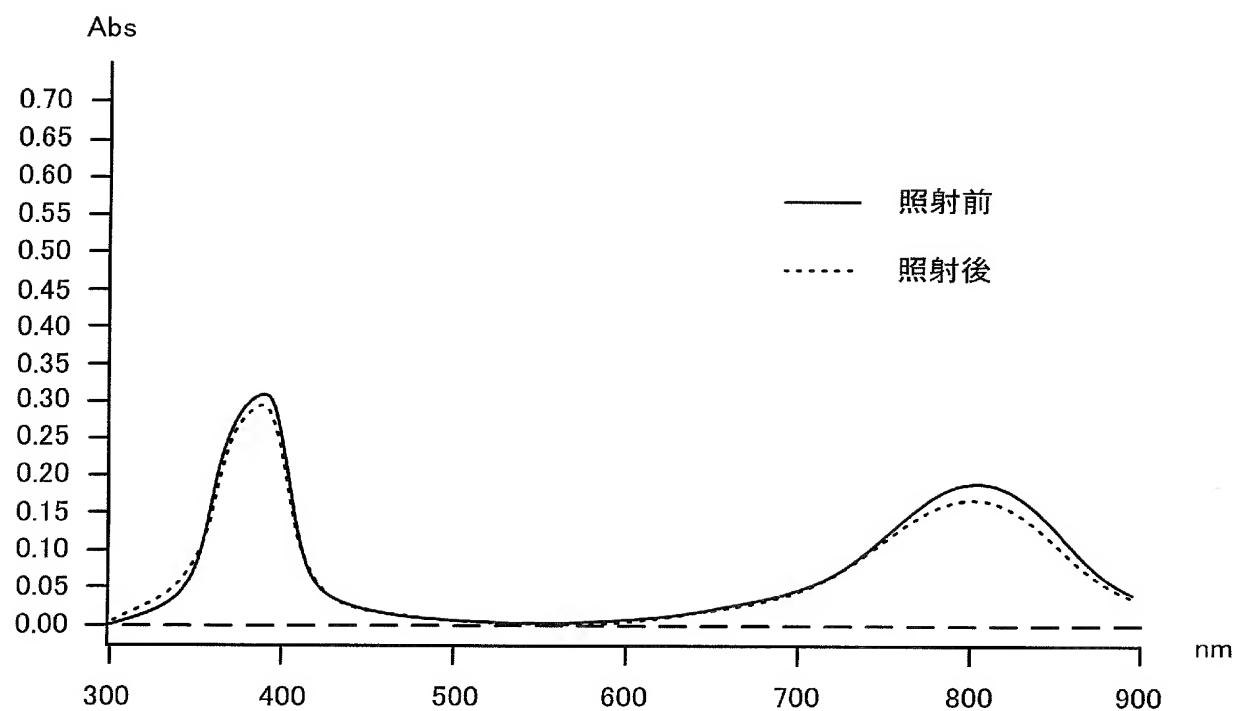
[22] 前記光は、波長350nm～530nmのレーザ光であることを特徴とする請求項21記

載の光学記録媒体。

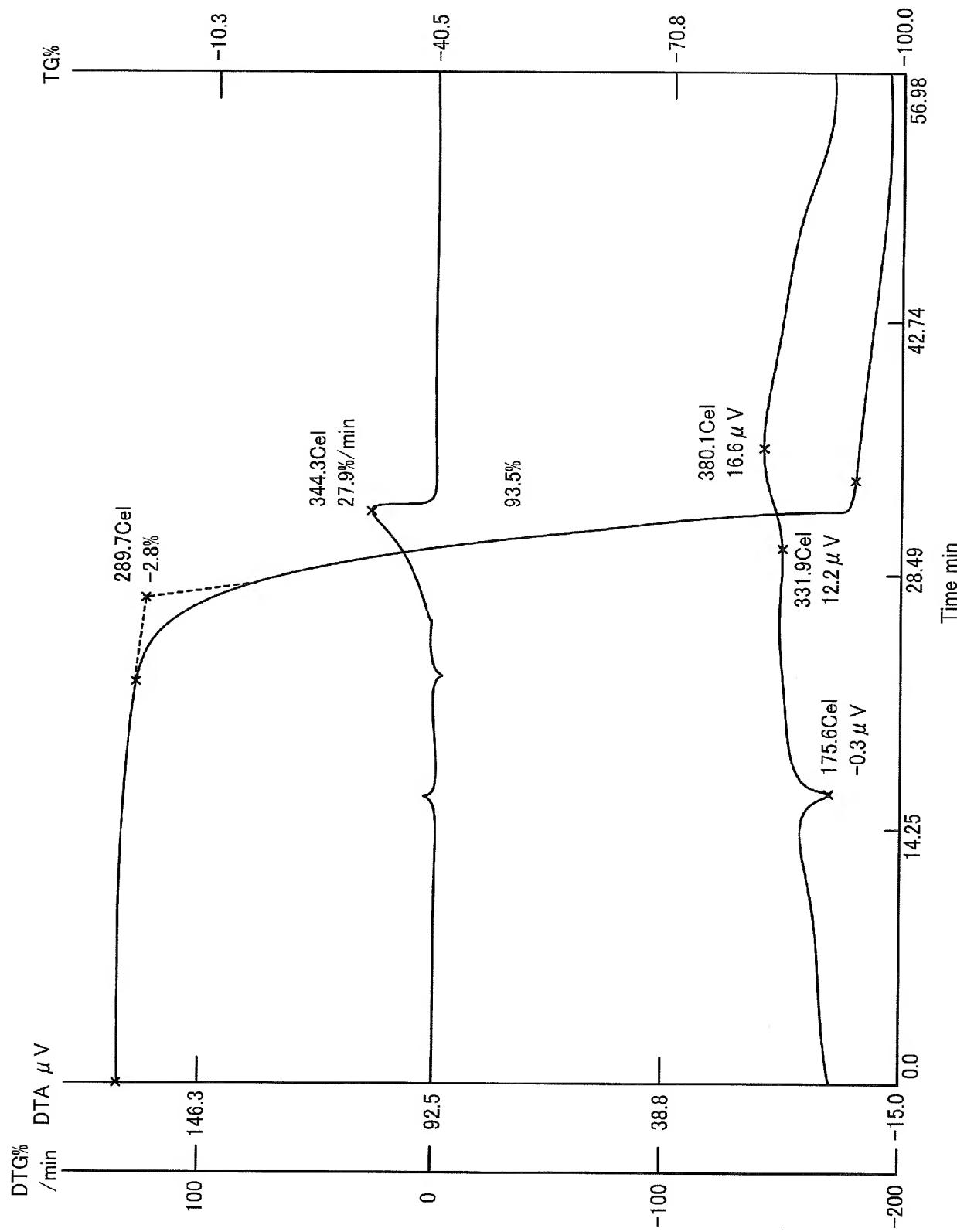
[図1]



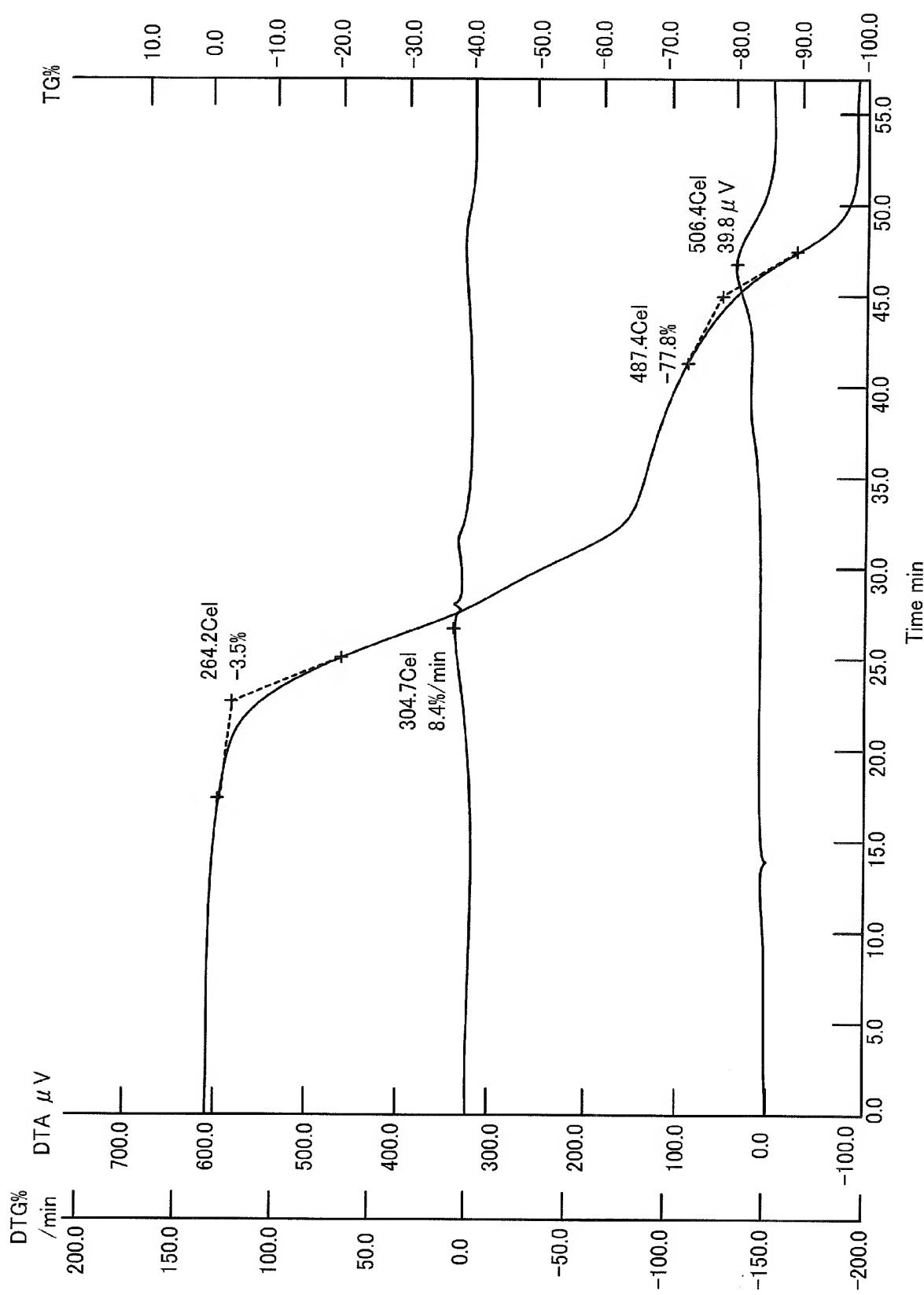
[図2]



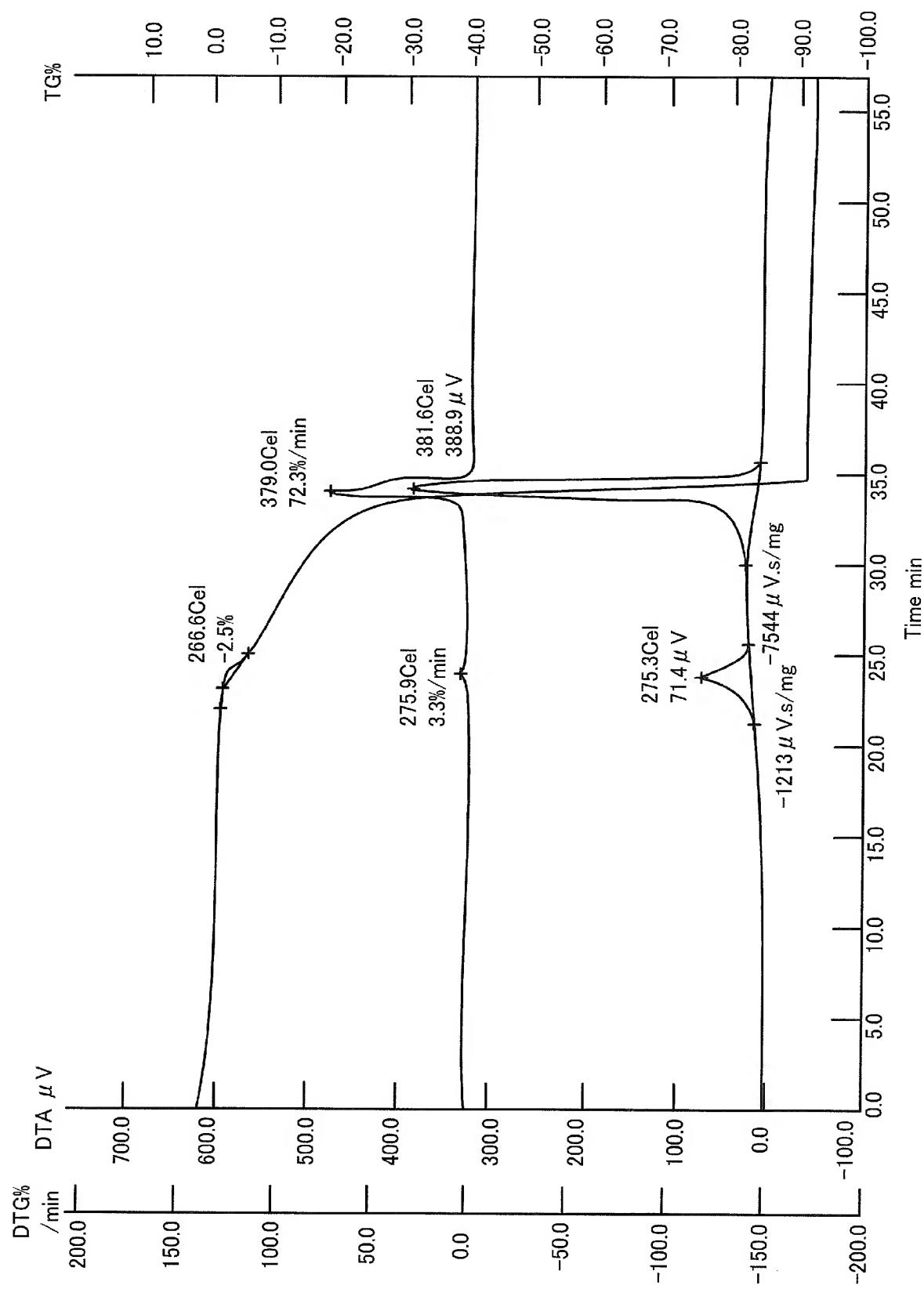
[図3]



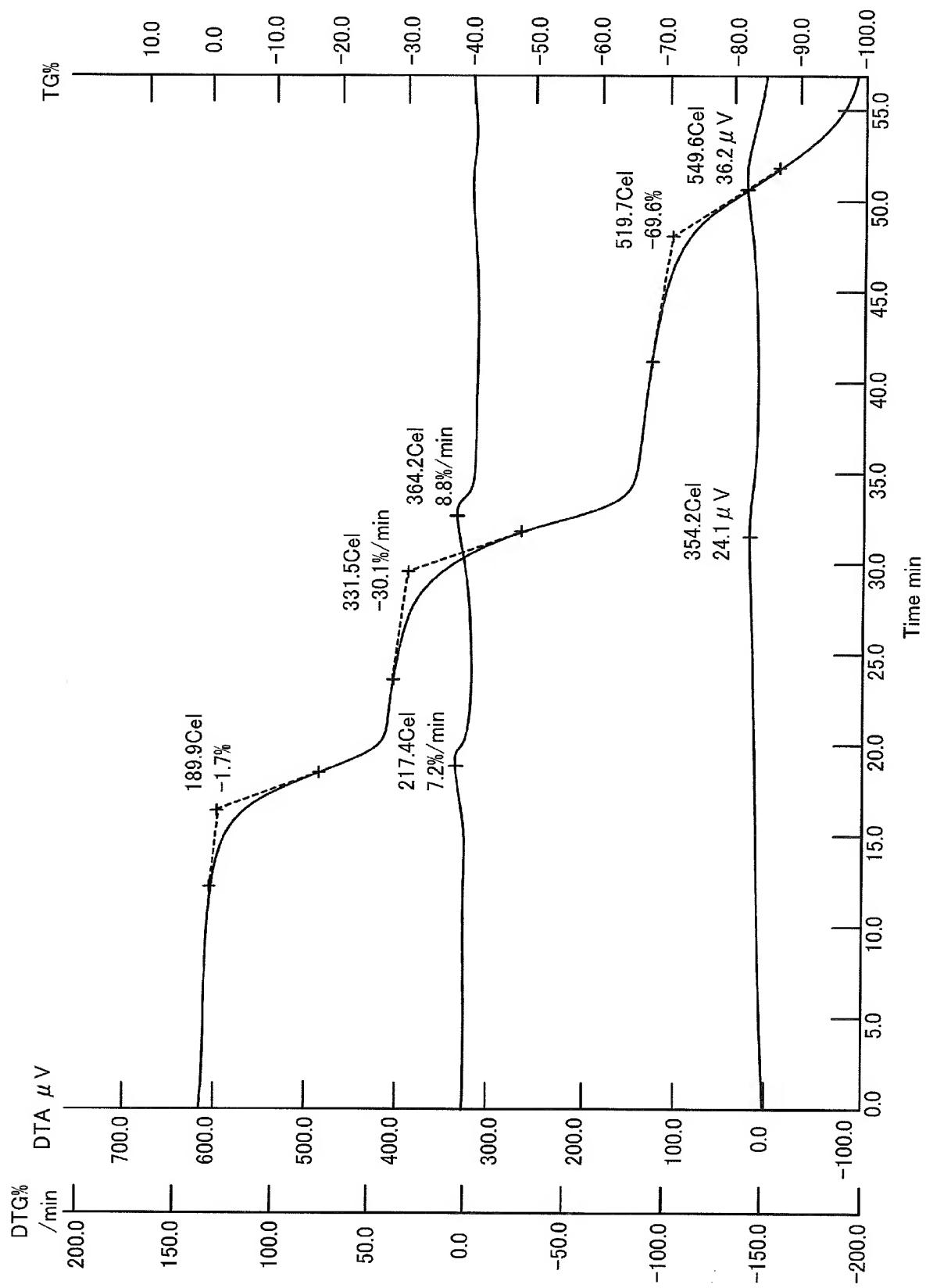
[図4]



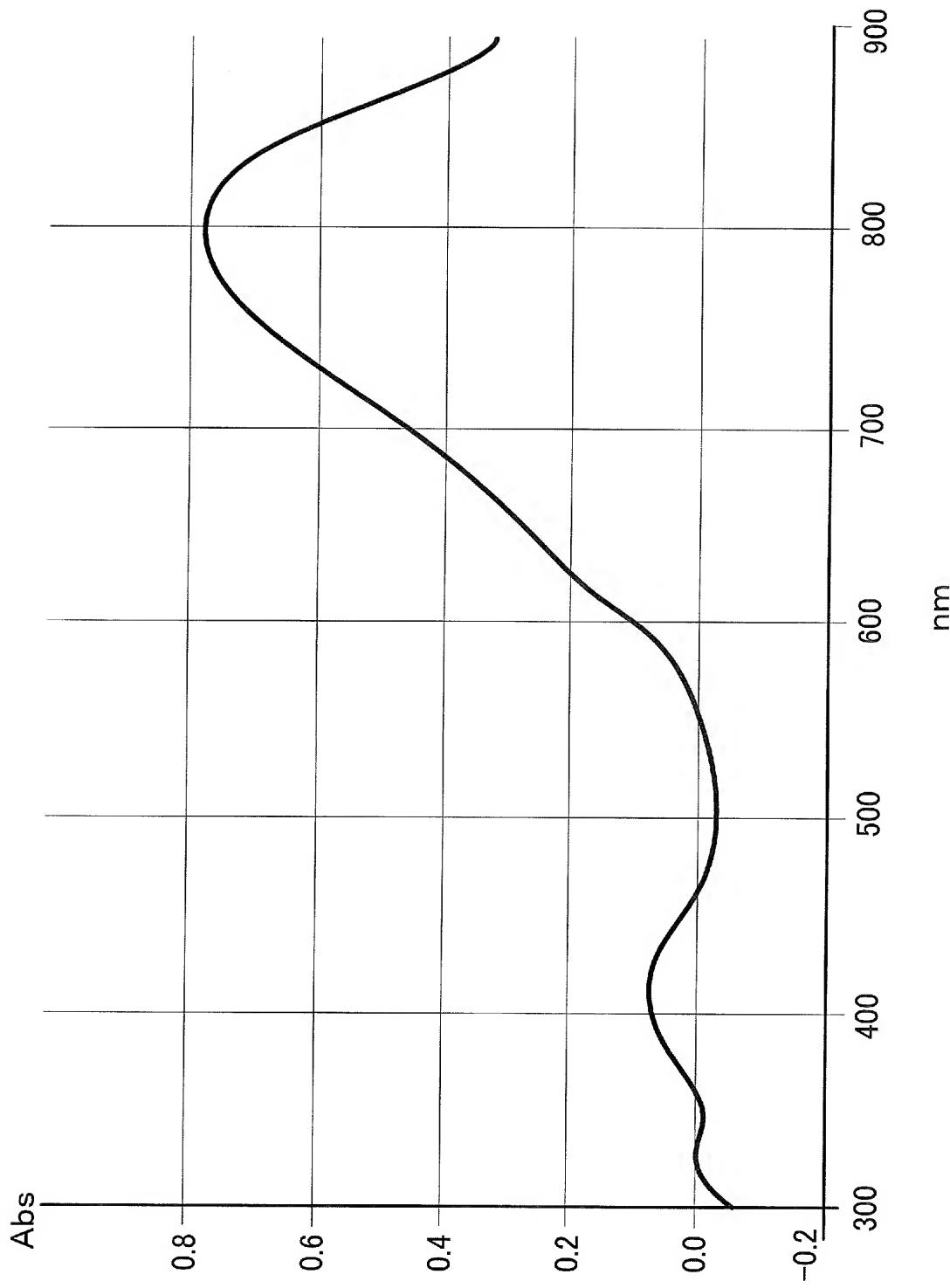
[図5]



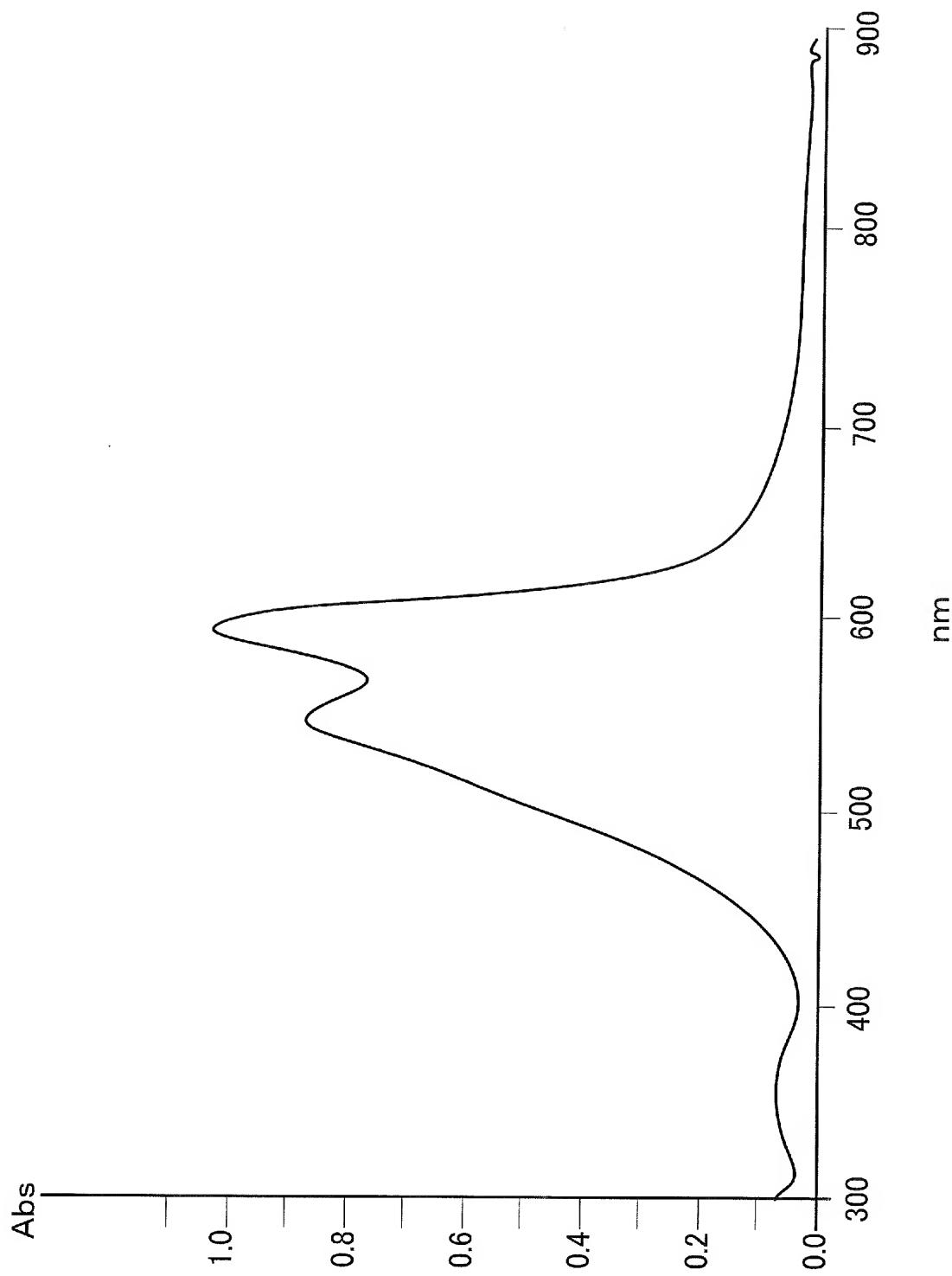
[図6]



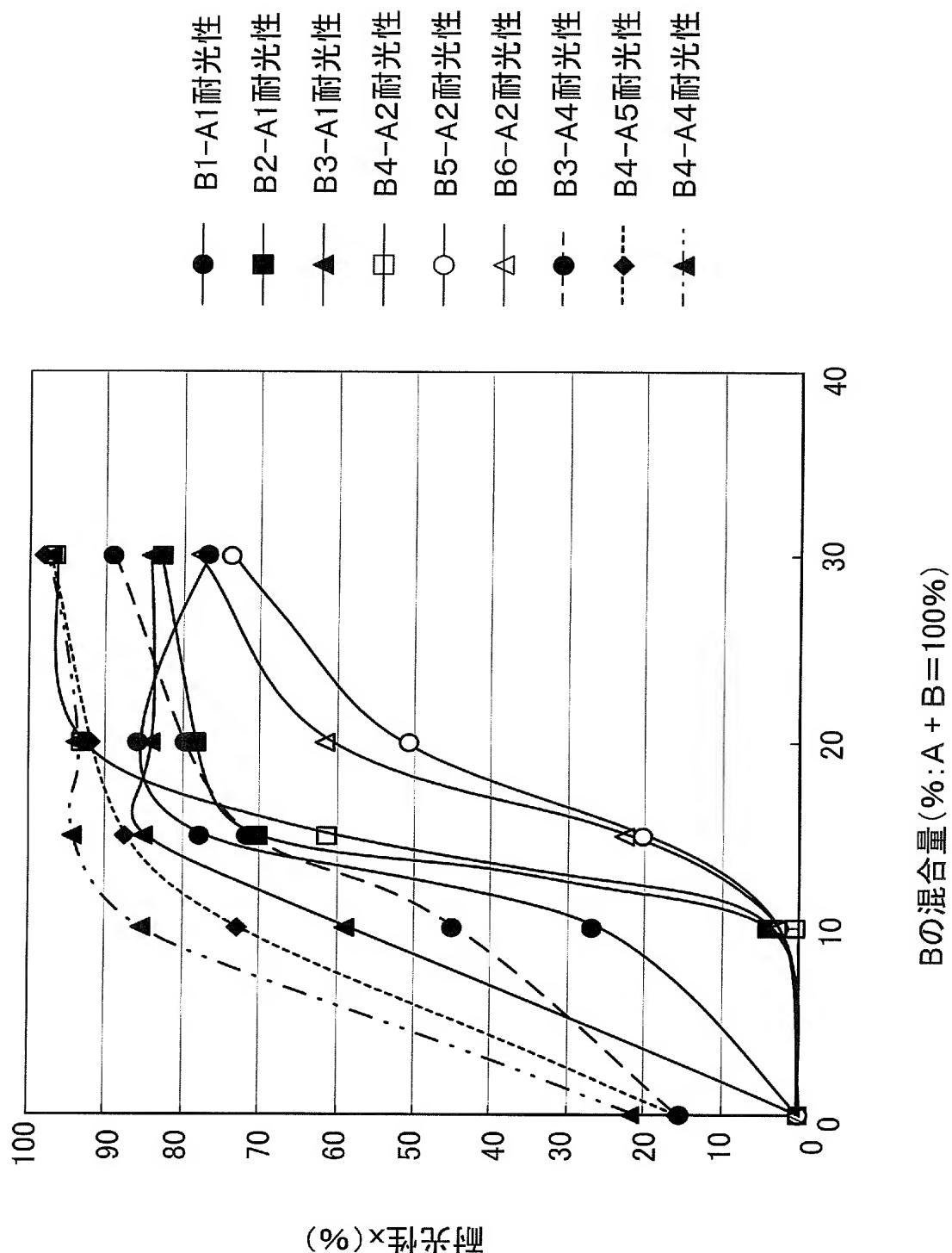
[図7]



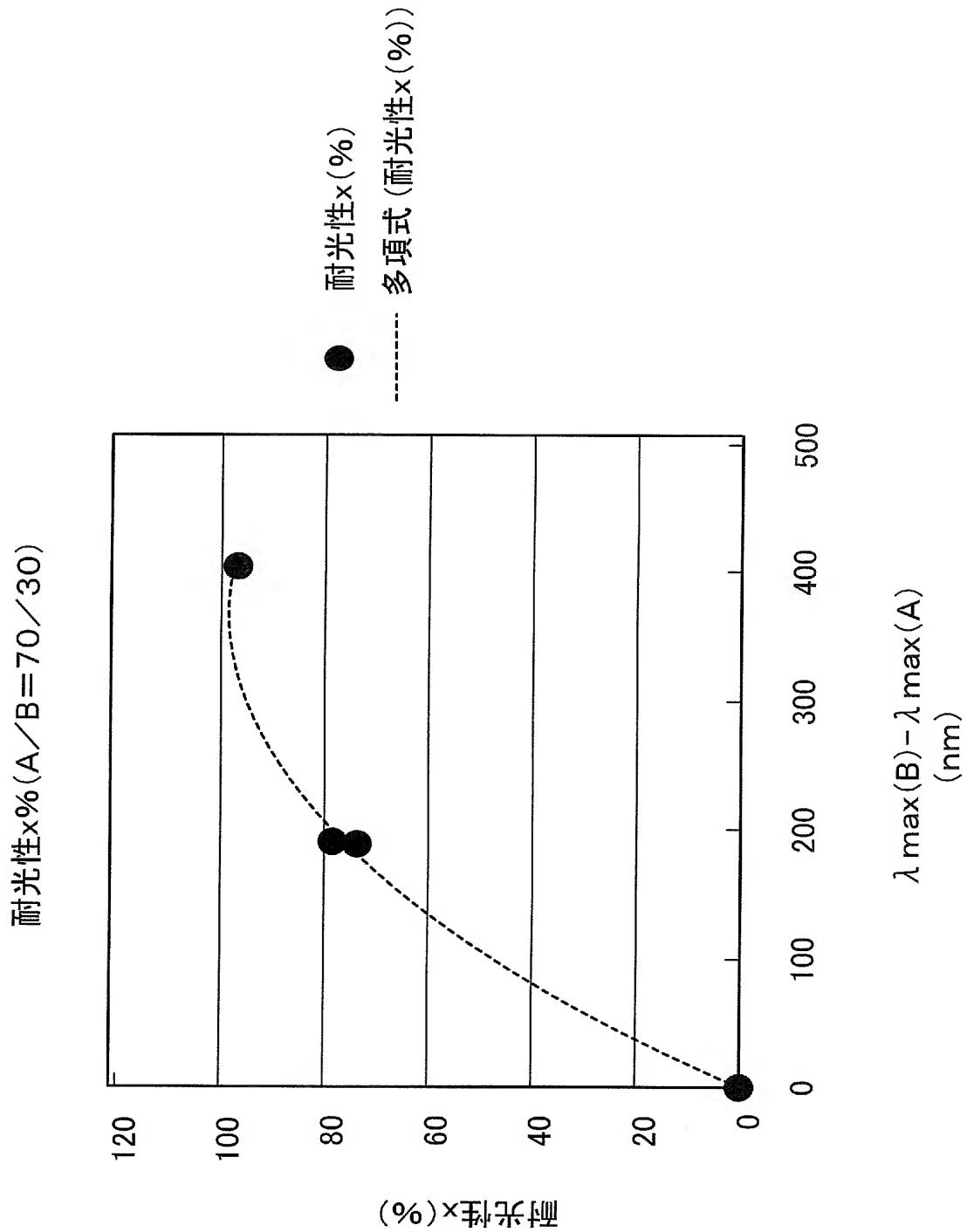
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003190

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B41M5/26, C09B67/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B41M5/26, C09B67/22, G11B7/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2002/086878 A2 (Bayer AG.), 31 October, 2002 (31.10.02), Full text; all drawings (Family: none)	8-22
A	JP 2001-287466 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 16 October, 2001 (16.10.01), Full text; all drawings (Family: none)	8-22
A	JP 2001-96918 A (TDK Corp.), 10 April, 2001 (10.04.01), Full text; all drawings (Family: none)	8-22

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search
25 March, 2005 (25.03.05)

Date of mailing of the international search report
12 April, 2005 (12.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003190

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-43423 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 15 February, 2000 (15.02.00), Full text; all drawings (Family: none)	8-22
A	JP 2003-127542 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 08 May, 2003 (08.05.03), Full text (Family: none)	8-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/003190

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: 1 to 7
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claims 1 to 7 lack the disclosure in the meaning of PCT Article 5, and lack the support by the disclosure in the specification in the meaning of PCT Article 6.

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003190

<The subject to be searched>

Claim 1 relates to an optical recording material which comprises an organic compound (A) functioning as a coloring matter and a metal complex compound (B) exhibiting a wave length of maximum absorption (λ_{max}) of 340 to 440 nm and a wave length of maximum absorption (λ_{max}) of 500 to 900 nm, respectively, wherein the content of the organic coloring matter (A) is more than that of the metal complex compound (B) and thereby the material exhibits a desired characteristic of "a light resistance (x) of 30 % or more", and therefore, claim 1 includes a number of materials having many combinations of compounds (A) and compounds (B) and various contents thereof. However, only the materials having the combination of A component and B component in some contents wherein A component and B component are selected from A1 to A4 compounds and B1 to B6 compounds, respectively, described in examples (1 to 44) of the present specification are disclosed in the meaning of PCT Article 5, and accordingly, claim 1 lacks the support in the meaning of PCT Article 6.

Further, claims 2 to 22 are defined by referring to claim 1, and claims 8, and 16 to 18 and claims 9 to 15 define the skeleton structures of the organic compound (A) functioning as a coloring matter and of the metal complex compound (B). These structures are defined by the Markush form having many alternatives, and therefore, include a large number of compounds. On the other hand, only a slight part of the compounds described in the above claims 8 to 15 is disclosed in the meaning of PCT Article 5, and the above claims are not fully supported in the meaning of PCT Article 6.

As a result, the search has been carried out with respect to the scope being supported by and disclosed in the specification, that is, claims 8 to 18 and claims 19 to 22 being defined by referring to said claims (Actually, the search has been carried out with respect to the materials disclosed in examples in the specification).

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 B41M 5/26, C09B 67/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 B41M 5/26, C09B 67/22, G11B 7/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 2002/086878 A2 (バイエル アクチエンゲゼルシャフト) 2002. 10. 31, 全文, 全図 (ファミリーなし)	8-22
A	JP 2001-287466 A (三菱化学株式会社) 2001. 10. 16, 全文, 全図 (ファミリーなし)	8-22
A	JP 2001-96918 A (ティーディーケイ株式会社) 2001. 04. 10, 全文, 全図	8-22

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 03. 2005

国際調査報告の発送日

12. 4. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 伸二

2H 9013

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	(ファミリーなし) JP 2000-43423 A (三菱化学株式会社) 2000. 02. 15, 全文, 全図 (ファミリーなし)	8-22
A	JP 2003-127542 A (三菱化学株式会社) 2003. 05. 08, 全文 (ファミリーなし)	8-22

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT第17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. 請求の範囲 1-7 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
クレーム1～7は、PCT第5条の意味での開示を欠き、また、PCT第6条の意味での明細書の開示による裏付けを欠いている。
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

<調査の対象について>

クレーム1は、光記録材料について、最大吸収波長 (λ_{max}) がそれぞれ340 nm以上440 nm以下、500 nm以上900 nm以下の有機色素化合物A及び金属錯体化合物Bの2種類の化合物AとBについて、化合物Aの含有量を化合物Bの含有量よりも多く含有することで、「耐光性xを30%以上」という所望の特性を有するものであり、多数の化合物A及びBの組み合わせ及び配合量のものを包含するにもかかわらず、PCT第5条の意味において開示されているのは、明細書の実施例(1~44)に記載されたA1~A4の各化合物をA成分、B1~B6の各化合物をB成分としたA成分とB成分の組み合わせ、配合量のものにすぎず、PCT第6条の意味での裏付けを欠いている。

また、クレーム2~22は、いずれもクレーム1を引用するもので、クレーム8、16~18で有機色素化合物A、クレーム9~15で金属錯体化合物Bの骨格構造を規定しているものの、これらは多数の選択肢を有するマーカッシュ形式で記載されたものであるから、非常に多数の化合物を包含しているにもかかわらず、PCT第5条の意味において開示されているのは、上記クレーム8~15に記載された化合物のごくわずかな部分にすぎず、PCT第6条の意味で十分に裏付けられていない。

よって、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている範囲、すなわち、クレーム8~18、及び該クレームを引用する形式で記載されたクレーム19~22について行った(実際には、明細書の実施例に開示のあるものについて行った)。